

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年10月18日 (18.10.2001)

PCT

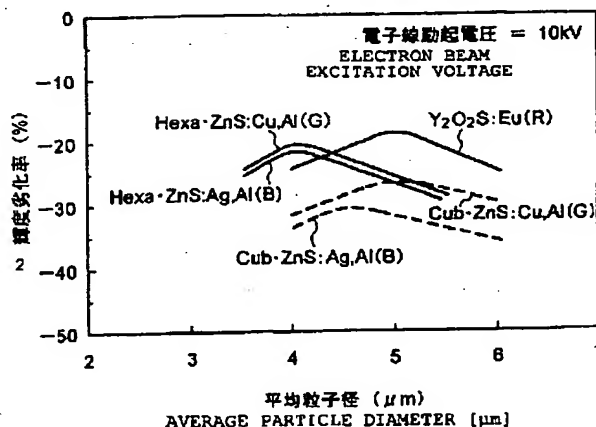
(10) 国際公開番号  
WO 01/77254 A1

- (51) 国際特許分類: C09K 11/56, 11/78, (72) 発明者: および  
H01J 29/20, 29/32, 31/12 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山口研一 (YAM-  
AGUCHI, Kenichi) [JP/JP]; 〒247-0061 神奈川県鎌倉  
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/03108 市台4-3-22 Kanagawa (JP). 井上 清 (INOUE, Kiyoshi)  
(22) 国際出願日: 2001年4月11日 (11.04.2001) [JP/JP]; 〒114-0032 東京都北区中十条1-28-13 Tokyo  
(25) 国際出願の言語: 日本語 (JP). 松浦 進 (MATSUURA, Susumu) [JP/JP]; 〒244-  
(26) 国際公開の言語: 日本語 0841 神奈川県横浜市栄区長沼町497-3 Kanagawa (JP).  
(30) 優先権データ: 伊藤武夫 (ITO, Takeo) [JP/JP]; 〒360-0161 埼玉県熊谷  
特願2000-109272 2000年4月11日 (11.04.2000) JP 市万吉572-113 Saitama (JP).  
特願2000-364492 2000年11月30日 (30.11.2000) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 (74) 代理人: 須山佐一 (SUYAMA, Saichiro); 〒101-0046 東京  
東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒 都千代田区神田多町2丁目1番地 神田東山ビル Tokyo  
212-0013 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 Kanagawa (JP).  
(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.  
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[続き有]

(54) Title: PHOSPHOR FOR DISPLAY AND FIELD-EMISSION DISPLAY

(54) 発明の名称: 表示装置用蛍光体およびそれを用いた電界放出型表示装置



2...BRIGHTNESS DETERIORATION PERCENTAGE (%)

(57) Abstract: A phosphor for use in a display comprising a zinc sulfide phosphor which emits a blue light by the excitation with an electron beam having an acceleration voltage of 3 to 15 kV, characterized in that the zinc sulfide phosphor has a crystal structure of a hexagonal system, and preferably has an average particle diameter depending on the acceleration voltage VE in the range of  $(0.0169 \times VE^{1.9} + 2.49) \pm 20\% [\mu m]$ , or which emits a green light by the excitation with an electron beam having an acceleration voltage of 3 to 15 kV, characterized in that the zinc sulfide phosphor has a crystal structure of a hexagonal system, and preferably has an average particle diameter depending on the acceleration voltage VE in the range of  $(0.017 \times VE^{1.9} + 2.58) \pm 20\% [\mu m]$ ; and a phosphor for use in a display comprising a yttrium oxide sulfide or yttrium oxide phosphor which emits a red light by the excitation with an electron beam having an acceleration voltage of 3 to 15 kV, characterized in that the phosphor has an average particle diameter in the range of  $(0.023 \times VE^{1.95} + 2.88) \pm 20\% [\mu m]$ .

[続き有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 01/77254 A1



添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

青色発光および緑色発光の表示装置用蛍光体は、六方晶系の結晶構造を有する硫化亜鉛蛍光体からなる。青色発光の硫化亜鉛蛍光体は、電子線の加速電圧  $V_E$  に対して、 $(0.0169 \times V_E^{1.9} + 2.49) \pm 20\% [\mu m]$  の範囲の平均粒子径を有する。緑色発光の硫化亜鉛蛍光体は  $(0.017 \times V_E^{1.9} + 2.58) \pm 20\% [\mu m]$  の範囲の平均粒子径を有する。赤色発光の表示装置用蛍光体は酸硫化イットリウム蛍光体または酸化イットリウム蛍光体からなり、 $(0.023 \times V_E^{1.95} + 2.88) \pm 20\% [\mu m]$  の範囲の平均粒子径を有する。これら表示装置用蛍光体は加速電圧が 3kV~15kV の電子線を励起源とする表示装置に使用される。

## 明 細 書

## 表示装置用蛍光体およびそれを用いた電界放出型表示装置

## 5 技術分野

本発明は、平面型表示装置などに用いられる表示装置用蛍光体と、それを用いた電界放出型表示装置に関する。

## 背景技術

- 10 マルチメディア時代の到来に伴って、デジタルネットワークのコア機器となるディスプレイ装置には、高精細化や薄型化、さらには大画面化などが求められている。ディスプレイ装置としては陰極線管（C R T）を使用した装置が広く使用されてきたが、C R Tは大型化（大画面化）に伴って設置スペースや重量の増大などを招くことから、薄型でかつ高  
15 精細な自発光タイプのディスプレイ装置が求められている。

- このような要望に対しては、プラズマディスプレイパネル（P D P）が実用化されている。P D Pは様々な情報を緻密かつ高精細に映し出すことができ、かつ大画面化および薄型化が可能であるというような特徴を有する。しかし、P D Pは明るさ、コントラスト、色再現性、消費電  
20 力などの点で、C R Tと比較した場合に必ずしも十分な性能を有しているとは言えない。

- 一方、電界放出型冷陰極などの電子放出素子を用いた表示装置、いわゆる電界放出型表示装置（フィールド・エミッション・ディスプレイ：F E D）は、基本的な表示原理がC R Tと同じであり、C R Tと同等の  
25 性能を有している。すなわち、F E Dは、明るさ、コントラスト、色再現性などの基本的な表示性能に加えて、視野角が広い、応答速度が速い、

消費電力が小さいなどの特徴を有することから、薄型の画像表示装置などとして注目されている。

F E D は、基板上に電界放出型の電子放出素子などを電子源として多数形成したリアプレートと、蛍光体層を形成したガラス基板などからなるフェイスプレートとを有する。リアプレートとフェイスプレートとは僅かな間隙を介して対向配置される。これらプレート間の間隙は真空を維持した状態で気密に封止される。

ところで、F E D 用の蛍光体層については、必ずしも十分な研究が進んでいるとは言えない。現状においては、従来から C R T 用として使用されてきた蛍光体の中から、青色発光、緑色発光および赤色発光の各蛍光体を経験的に選択して使用している。例えば、青色発光蛍光体および緑色発光蛍光体には、発光輝度に優れる C R T 用の立方晶系の結晶構造を有する  $ZnS : Ag$  蛍光体や  $ZnS : Cu, Al$  蛍光体を用いることが検討されている。また、赤色発光蛍光体には  $Y_2O_2S : Eu$  蛍光体などを用いることが検討されている。

しかしながら、F E D に C R T 用の青色、緑色および赤色発光の各蛍光体を単に流用しただけでは、F E D の表示動作に伴って蛍光体層にやけ（蛍光体の劣化）などが生じ、発光特性が経時的に低下してしまうという問題が生じている。蛍光体の経時的な特性低下は、特に青色発光蛍光体および緑色発光蛍光体において顕著な傾向を示している。F E D 用蛍光体の輝度が経時的に低下すると、F E D の発光色が変化して色ずれが生じることになる。

上述した F E D における蛍光体の特性劣化の原因は、十分には解明されていないが、蛍光体層を発光させる電子線の加速電圧（励起電圧）が C R T に比べて低いことに起因しているものと考えられる。すなわち、C R T の加速電圧は 25kV~30kV であるのに対して、F E D では電子線

の加速電圧が 3kV~15kV 程度と低い。

なお、CRT用の青色発光蛍光体に関しては、例えば特開平 2-255791 号公報や特開平 11-349937 号公報に記載されているように、結晶構造の 50%以上が六方晶系の  $ZnS:Ag, Al$  や  $ZnS:Ag, M, Al$  (MはAuおよびCuから選ばれる少なくとも 1 種、Mの含有量は 0.1 ~10ppm の範囲) からなる蛍光体を用いることが提案されている。

しかしながら、これらの青色発光蛍光体は大型CRTなどでの使用を前提としており、そのために電子線の加速電圧は一般的な高電圧(上記公報では 27kV)が適用されている。このような場合に、六方晶系の  $ZnS$  蛍光体は高電流領域側の電流特性の改善に有効であると記載されているが、電子線の加速電圧が 3kV~15kV と低い場合については何等記載されていない。すなわち、上記公報に記載されている六方晶系の  $ZnS$  蛍光体は、FEDでの使用が何等考慮されていない。

また、特開昭 62-95378 号公報には、六方晶系の含有率が 0.5~12% の範囲の  $ZnS$  蛍光体を、CRT用の青色発光蛍光体として用いることが記載されている。この  $ZnS$  蛍光体も電子線の加速電圧が高いCRTの電流特性を改善しているだけであって、電子線の加速電圧が 3kV~15kV と低い場合については何等記載されていない。この六方晶系を所定の比率で含む  $ZnS$  蛍光体も、FEDでの使用は何等考慮されていない。なお、上記公報には六方晶系の含有率が 12%を超えると加速電圧が 20kV の場合に発光強度が低下することが示されている。

本発明の目的は、FED用の蛍光体などとして用いた場合に、電子線の加速電圧が低いことに起因すると考えられる、経時的な特性低下(輝度劣化)を抑制し、長期間にわたって良好な発光輝度を維持することを可能にした表示装置用蛍光体を提供することにある。さらに、そのような表示装置用蛍光体を用いることによって、表示特性や信頼性を高める

と共に、寿命特性の向上を図った電界放出型表示装置を提供することを目的としている。

#### 発明の開示

- 5 本発明者等は、F E Dで使用される青色発光および緑色発光の蛍光体の経時的な発光輝度の劣化を抑制するために、F E Dにおける蛍光体の特性劣化原因について調査、並びに実験を繰り返し行った。その結果、F E Dでは電子線の加速電圧がC R Tに比べて低い（具体的な加速電圧は 3kV～15kV）ことに起因して、蛍光体への電子線の侵入深さが浅く、
- 10 このために蛍光体の表面に電子線の照射衝撃が集中していることを見出した。

- そして、このような低電圧の電子線による照射衝撃に対しては、従来からC R T用の青色および緑色発光の蛍光体として用いられてきた硫化亜鉛蛍光体の結晶構造を六方晶系とすることが有効であることを見出した。
- 15 た。六方晶系の硫化亜鉛蛍光体は耐衝撃特性に優れることから、蛍光体表面に電子線の照射衝撃が集中しても、長期間にわたって輝度特性を維持することができる。表示装置用蛍光体の経時的な輝度低下を抑制することによって、F E Dなどにおける発光色の経時的な変化、すなわち色ずれを防止することができる。従って、F E Dなどの表示性能を安定し
- 20 て維持することが可能となる。

- さらに、蛍光体の経時的な輝度低下には、電子線の加速電圧と蛍光体の粒子径との関係が関与していることを見出した。すなわち、高い電圧で加速された電子は蛍光体粒子を容易に貫通するため、発光に寄与しない余分なエネルギーが劣化を促進することになる。このような点に対し
- 25 ては、蛍光体の粒子径が大きいほど劣化が小さくなる。一方、電子線の加速電圧を低くしていくと、ある粒子径以上では電子線が貫通しきれず

に、蛍光体内部に残留して劣化を早める働きをするようになる。このことは、電子線のある加速電圧に対して、蛍光体粒子の粒子径には適した範囲が存在することを意味し、加速電圧が低くなれば最適な蛍光体粒子の粒子径も小さくなる。

- 5      このようなことから、照射した電子が貫通する、もしくは残留しない粒子径を持った蛍光体を選択することによって、電子線の加速電圧が低いことなどに起因する蛍光体の経時的な特性低下を抑制することが可能となる。特に、赤色発光蛍光体に比べて劣化の激しい青色発光および緑色発光の蛍光体については、六方晶系の硫化亜鉛蛍光体を用いると共に、
- 10    粒子径の最適化を図ることによって、蛍光体の経時的な輝度低下をより一層有効に抑制することが可能となる。

- 本発明は上述したような知見に基づいてなされたものである。本発明の第1の表示装置用蛍光体は、加速電圧が3kV~15kVの電子線で励起されて青色に発光する硫化亜鉛蛍光体を具備する表示装置用蛍光体であって、前記硫化亜鉛蛍光体は六方晶系の結晶構造を有することを特徴として
- 15    いる。第1の表示装置用蛍光体は、さらに青色発光の硫化亜鉛蛍光体が、前記電子線の加速電圧  $V_E$  (kV) に対して、 $(0.0169 \times V_E^{1.9} + 2.49) \pm 20\%$  [ $\mu\text{m}$ ] の範囲の平均粒子径を有することを特徴としている。

- 20    本発明の第2の表示装置用蛍光体は、電子線で励起されて緑色に発光する硫化亜鉛蛍光体を具備する表示装置用蛍光体であって、前記硫化亜鉛蛍光体は六方晶系の結晶構造を有することを特徴としている。第2の表示装置用蛍光体は、例えば加速電圧が3kV~15kVの電子線で励起されるものである。このような第2の表示装置用蛍光体は、さらに緑色発光
- 25    の硫化亜鉛蛍光体が、前記電子線の加速電圧  $V_E$  (kV) に対して、 $(0.017 \times V_E^{1.9} + 2.58) \pm 20\%$  [ $\mu\text{m}$ ] の範囲の平均粒子径を有するこ

とを特徴としている。

本発明の第3の表示装置用蛍光体は、加速電圧が3kV～15kVの電子線で励起されて赤色に発光する酸硫化イットリウム蛍光体または酸化イットリウム蛍光体を具備する表示装置用蛍光体であって、前記酸硫化イットリウム蛍光体または酸化イットリウム蛍光体は、前記電子線の加速電圧 $V_E$  (kV) に対して、 $(0.023 \times V_E^{1.95} + 2.88) \pm 20\% [\mu m]$  の範囲の平均粒子径を有することを特徴としている。

本発明の電界放出型表示装置は、電子放出素子を有する背面基板と、前記電子放出素子と対向配置され、前記電子放出素子から放出された電子ビームにより発光する蛍光体層を有する前面基板と、前記背面基板と前面基板との間隙を気密封止する手段とを具備する。このような電界放出型表示装置において、前記蛍光体層は本発明の第1の表示装置用蛍光体を有する青色発光成分、第2の表示装置用蛍光体を有する緑色発光成分、および第3の表示装置用蛍光体を有する赤色発光成分から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴としている。

#### 図面の簡単な説明

図1は本発明の表示装置用蛍光体の粒子径と加速電圧が10kVの電子線で励起した際の輝度劣化率との関係を示す図、

図2は本発明の電界放出型表示装置(FED)の一実施形態の要部概略構造を示す断面図である。

#### 発明を実施するための形態

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

本発明の第1の表示装置用蛍光体は、加速電圧が3kV～15kVの電子線を照射した際に青色に発光する硫化亜鉛蛍光体からなり、かつこの硫化



亜鉛蛍光体は六方晶系の結晶構造を有する。このような青色発光の硫化亜鉛蛍光体としては、

一般式： $ZnS : Ag_a, M_b, Al_c \dots (1)$

(式中、MはAuおよびCuから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、  
5 a、bおよびcは蛍光体母体である硫化亜鉛( $ZnS$ ) 1g に対する量であって、Agは  $1 \times 10^{-6} \leq a \leq 2 \times 10^{-3}g$ 、Mは  $0 \leq b \leq 3 \times 10^{-5}g$ 、Alは  $1 \times 10^{-5} \leq c \leq 5 \times 10^{-3}g$  の範囲である)

で表される組成を実質的に有するものが例示される。

上記した(1)式において、主付活剤としてのAgは硫化亜鉛蛍光体を青  
10 色に発光させる上で必須の元素である。Agの含有量(付活量)が少なすぎても、また多すぎても発光輝度や発光色度が低下する。良好な青色発光を得ると共に、そのような青色発光の輝度を高める上で、Agの含有量は蛍光体母体である $ZnS$  1g に対して  $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-3}g$  の範囲とすることが好ましい。Ag含有量のより好ましい範囲は $ZnS$  1g に対して  
15  $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}g$  であり、さらに好ましくは  $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}g$  である。

第1の共付活剤としてのM元素(AuおよびCu選ばれる少なくとも1種の元素)は、 $ZnS : Ag$  蛍光体の結晶構造を六方晶系とすることで若干変動する発光色度を補正するものである。表示装置用の青色発光  
20 蛍光体に求められる発光色度を満足させる上で、M元素の含有量は蛍光体母体である $ZnS$  1g に対して  $0 \sim 3 \times 10^{-5}g$  の範囲で適宜に調整することが好ましい。このような範囲でM元素を含有することによって、例えばCIE色度値(x, y)が  $(0.16 \pm 0.01, 0.055 \pm 0.02)$  の発光色度を有する青色発光を安定して得ることが可能となる。

25 例えば、立方晶系の $ZnS : Ag, Al$  蛍光体の発光色度は、CIE色度値で  $(x, y) = (0.151, 0.063)$  であるのに対して、六方晶系の

ZnS : Ag, Al 蛍光体の発光色度は  $(x, y) = (0.158, 0.041)$  である。このような六方晶系の ZnS : Ag, Al 蛍光体に 2ppm の Cu を添加すると発光色度は  $(0.16, 0.063)$  となり、10ppm の Au を添加すると発光色度は  $(0.161, 0.063)$  となる。

- 5 M 元素の含有量が蛍光体母体である ZnS 1g に対して  $3 \times 10^{-5}g$  を超えると、発光色度が最適範囲からずれてしまう。なお、M 元素は目的とする発光色度に応じて適宜に添加することができるが、M 元素による色補正効果を有効に得る上で、M 元素の含有量は ZnS 1g に対して  $0.5 \times 10^{-6}g$  以上とすることが好ましい。M 元素のより好ましい含有量は Zn
- 10 S 1g に対して  $0.5 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-5}g$  の範囲である。

- ただし、第 1 の共付活剤としての M 元素において、Cu は Au の約 3 倍の色補正効果を有するため、Au もしくは Cu のどちらを選択するかによって、その添加量を適宜調整することが好ましい。M 元素として Au を適用する場合、その含有量は ZnS 1g に対して  $2 \times 10^{-5}g$  以下とすることが好ましい。Au のより好ましい含有量は  $5 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-5}g$  の
- 15 範囲である。また、Cu を適用する場合には、ZnS 1g に対して  $5 \times 10^{-6}g$  以下とすることが好ましい。Cu のより好ましい含有量は  $2 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}g$  の範囲である。

- 第 1 の共付活剤として Au を単独で添加する場合には、

- 20 一般式 :  $ZnS : Ag_a, Au_d, Al_c \dots (2)$

(式中、a、d および c は蛍光体母体である硫化亜鉛 (ZnS) 1g に対する量であって、Ag は  $1 \times 10^{-6} \leq a \leq 2 \times 10^{-3}g$ 、Au は  $0 \leq d \leq 1.5 \times 10^{-5}g$ 、Al は  $1 \times 10^{-5} \leq c \leq 5 \times 10^{-3}g$  の範囲である)

で実質的に表される組成を適用することが好ましい。

- 25 また、第 1 の共付活剤として Cu を単独で添加する場合には、

一般式 :  $ZnS : Ag_{a'}, Cu_{c'}, Al_{c'} \dots (3)$

(式中、 $a$ 、 $e$ および $c$ は蛍光体母体である硫化亜鉛 ( $ZnS$ ) 1g に対する量であって、 $Ag$ は  $1 \times 10^{-6} \leq a \leq 2 \times 10^{-3}g$ 、 $Cu$ は  $0 \leq e \leq 5 \times 10^{-6}g$ 、 $Al$ は  $1 \times 10^{-5} \leq c \leq 5 \times 10^{-3}g$  の範囲である)

で実質的に表される組成を適用することが好ましい。

- 5 第2の共付活剤としての $Al$ は、 $ZnS : Ag$ 蛍光体の発光輝度の向上に寄与する成分である。 $Al$ の含有量が多すぎても、また少なすぎても発光輝度の低下を招く。このようなことから、 $Al$ 含有量は蛍光体母体である $ZnS$  1g に対して  $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}g$  の範囲とすることが好ましい。 $Al$ 含有量が上記した範囲から外れると、青色発光としての発光  
10 色度も劣化する。 $Al$ 含有量のより好ましい範囲は  $2 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-3}g$  であり、さらに好ましくは  $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}g$  である。

- 六方晶系の結晶構造を有する硫化亜鉛蛍光体は、その結晶構造に基づいて耐劣化性に優れる。ここで、加速電圧が  $3kV \sim 15kV$  と低い電子線を  
15 蛍光体に照射した場合、電子線の侵入深さが浅いことに起因して、蛍光体表面に電子線の照射衝撃が集中する。六方晶系の結晶構造を有する硫化亜鉛蛍光体は、電子線衝撃に対して良好な耐性を示すことから、電子線の照射衝撃が表面に集中しても、長期間にわたって良好な発光特性を維持することができる。さらに、硫化亜鉛蛍光体の組成に基づいて、表示装置用の青色発光蛍光体に求められる発光色度を満足させることがで  
20 きる。

- 本発明の第1の表示装置用蛍光体（青色発光蛍光体）によれば、硫化  
25 亜鉛蛍光体の母体結晶構造を耐劣化性に優れる六方晶系とした上で、加速電圧が  $3kV \sim 15kV$  の範囲の電子線を照射した際に、 $CIE$ 色度値 ( $x, y$ ) における $x$ の値が  $0.15 \sim 0.17$  の範囲で、かつ $y$ の値が  $0.035 \sim 0.075$  の範囲の発光色度を有する青色光を安定して得ることができる。従って、本発明の青色発光蛍光体を用いてFEDなどの表示装置を構成すること

によって、輝度や色度などの表示特性を維持した上で、F E D の信頼性や寿命特性を向上させることが可能となる。

- さらに、上述した六方晶系の結晶構造を有する青色発光の硫化亜鉛蛍光体は、それを使用した表示装置における電子線の加速電圧に応じて、
- 5 蛍光体粉末としての平均粒子径を調整することが好ましい。すなわち、青色発光の硫化亜鉛蛍光体粉末は、表示装置で使用される電子線の加速電圧  $V_E$  (3kV~15kV) に対して、

$$\text{式 A : } (0.0169 \times V_E^{1.9} + 2.49) \pm 20\% [\mu\text{m}]$$

の範囲の平均粒子径を有することが望ましい。

- 10 図 1 に示すように、電子線のある加速電圧  $V_E$  (図 1 では 10kV) に対して、青色発光の六方晶系硫化亜鉛蛍光体 (Hexa- $ZnS : Ag, Al$  (B)) の平均粒子径を大きくしていくと、経時的な輝度劣化率が大きくなる。これは、電子線の加速電圧  $V_E$  が 3kV~15kV の範囲というように低い場合、蛍光体粒子がある粒子径を超えると電子線が貫通しきれず
- 15 に、蛍光体粒子の内部に電子が残留して劣化を早める働きをするためである。蛍光体粒子の内部に電子が残留しやすくなる粒子径は、励起電圧  $V_E$  が低くなるほど小さくなる。

- そこで、表示装置に適用される電子線の加速電圧  $V_E$  に応じて、蛍光体粒子の粒子径を小さく設定することが好ましい。すなわち、青色発光
- 20 の六方晶系硫化亜鉛蛍光体については、蛍光体粉末の平均粒子径を  $(0.0169 \times V_E^{1.9} + 2.49) \pm 20\% [\mu\text{m}]$  を超えない範囲とすることが好ましい。このような粒子径を有する六方晶系の硫化亜鉛蛍光体は、照射した電子が比較的良好に貫通する。言い換えると、照射した電子が残留することがない。従って、加速電圧  $V_E$  が 3kV~15kV と低い電子線を照
- 25 射した場合においても、青色発光の硫化亜鉛蛍光体の経時的な輝度劣化をより一層有効に抑制することが可能となる。

ただし、六方晶系の硫化亜鉛蛍光体粉末の平均粒子径をあまり小さくしすぎると、蛍光体粒子全体としての劣化が逆に促進されてしまう。このため、青色発光の六方晶系硫化亜鉛蛍光体粉末については、平均粒子径の下限値を  $(0.0169 \times V_E^{1.9} + 2.49) - 20\% [\mu m]$  とすることが好ましい。

上述したように、表示装置で使用される電子線の加速電圧  $V_E$  に応じて、青色発光の硫化亜鉛蛍光体粉末の平均粒子径を式 A の範囲とすることによって、加速電圧  $V_E$  が 3kV~15kV と低い電子線を照射した際の経時的な輝度劣化をより一層有効に抑制することが可能となる。このような青色発光の硫化亜鉛蛍光体を用いて FED などの表示装置を構成することによって、表示性能を安定して維持することができると共に、信頼性や寿命特性を向上させることが可能となる。

なお、図 1 に点線で示したように、青色発光の硫化亜鉛蛍光体が立方晶系の結晶構造を有する場合 (Cub-ZnS : Ag, Al (B)) には、六方晶系硫化亜鉛蛍光体に比べて全体的に輝度低下が大きいことが分かる。さらに、立方晶系硫化亜鉛蛍光体は、輝度劣化が比較的小さい粒子径範囲が六方晶系硫化亜鉛蛍光体とは異なっている。

本発明の第 2 の表示装置用蛍光体は、例えば加速電圧が 3kV~15kV の電子線を照射した際に緑色に発光する硫化亜鉛蛍光体からなり、かつこの硫化亜鉛蛍光体は六方晶系の結晶構造を有する。このような緑色発光の硫化亜鉛蛍光体としては、

一般式 :  $ZnS : Cu_f, Au_g, Al_h \dots (4)$

(式中、f、g および h は蛍光体母体である硫化亜鉛 (ZnS) 1g に対する量であって、Cu は  $1 \times 10^{-5} \leq f \leq 1 \times 10^{-3} g$ 、Au は  $0 \leq g \leq 3 \times 10^{-4} g$ 、Al は  $1 \times 10^{-5} \leq h \leq 5 \times 10^{-3} g$  の範囲である)

で表される組成を実質的に有するものが例示される。

上記した(4)式において、主付活剤としてのCuは硫化亜鉛蛍光体を緑色に発光させる上で必須の元素である。Cuの含有量(付活量)が少なすぎても、また多すぎても発光輝度や発光色度が低下する。良好な緑色発光を得ると共に、そのような緑色発光の輝度を高める上で、Cuの含有量は蛍光体母体であるZnS1gに対して $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} \text{g}$ の範囲とすることが好ましい。Cu含有量のより好ましい範囲はZnS1gに対して $2 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4} \text{g}$ であり、さらに好ましくは $4 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-4} \text{g}$ である。

第1の共付活剤としてのAuは、ZnS:Cu蛍光体の結晶構造を六方晶系とすることで若干変動する発光色度、すなわち発光色度の青色側へのシフトを補正するものである。表示装置用の緑色発光蛍光体に求められる発光色度を満足させる上で、Auの含有量は蛍光体母体であるZnS1gに対して $0 \sim 3 \times 10^{-4} \text{g}$ の範囲で適宜に調整することが好ましい。このような範囲でAuを含有することによって、例えばCIE色度値(x, y)が $(0.24 \pm 0.03, 0.6 \pm 0.02)$ の発光色度を有する緑色発光を安定して得ることが可能となる。

例えば、立方晶系のZnS:Cu, Al蛍光体の発光色度は、CIE色度値で $(x, y) = (0.294, 0.620)$ であるのに対して、六方晶系のZnS:Cu, Al蛍光体の発光色度は $(x, y) = (0.218, 0.589)$ である。このような六方晶系のZnS:Cu, Al蛍光体に100ppmのAuを添加すると、発光色度は $(0.247, 0.602)$ となる。

Auの含有量が蛍光体母体であるZnS1gに対して $3 \times 10^{-4} \text{g}$ を超えると、発光色度が最適範囲からずれてしまう。なお、Auは目的とする発光色度に応じて適宜に添加することができるが、Auによる色補正効果を有効に得る上で、Auの含有量はZnS1gに対して $1 \times 10^{-5} \text{g}$ 以上とすることが好ましい。Auのより好ましい含有量はZnS1gに対して

上記した(4)式において、主付活剤としてのCuは硫化亜鉛蛍光体を緑色に発光させる上で必須の元素である。Cuの含有量(付活量)が少なすぎても、また多すぎても発光輝度や発光色度が低下する。良好な緑色発光を得ると共に、そのような緑色発光の輝度を高める上で、Cuの含有量は蛍光体母体であるZnS<sub>1</sub>gに対して $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ gの範囲とすることが好ましい。Cu含有量のより好ましい範囲はZnS<sub>1</sub>gに対して $2 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ gであり、さらに好ましくは $4 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-4}$ gである。

第1の共付活剤としてのAuは、ZnS:Cu蛍光体の結晶構造を六方晶系とすることで若干変動する発光色度、すなわち発光色度の青色側へのシフトを補正するものである。表示装置用の緑色発光蛍光体に求められる発光色度を満足させる上で、Auの含有量は蛍光体母体であるZnS<sub>1</sub>gに対して $0 \sim 3 \times 10^{-4}$ gの範囲で適宜に調整することが好ましい。このような範囲でAuを含有することによって、例えばCIE色度値(x, y)が $(0.24 \pm 0.03, 0.6 \pm 0.02)$ の発光色度を有する緑色発光を安定して得ることが可能となる。

例えば、立方晶系のZnS:Cu, Al蛍光体の発光色度は、CIE色度値で $(x, y) = (0.294, 0.620)$ であるのに対して、六方晶系のZnS:Cu, Al蛍光体の発光色度は $(x, y) = (0.218, 0.589)$ である。このような六方晶系のZnS:Cu, Al蛍光体に100ppmのAuを添加すると、発光色度は $(0.247, 0.602)$ となる。

Auの含有量が蛍光体母体であるZnS<sub>1</sub>gに対して $3 \times 10^{-4}$ gを超えると、発光色度が最適範囲からずれてしまう。なお、Auは目的とする発光色度に応じて適宜に添加することができるが、Auによる色補正効果を有効に得る上で、Auの含有量はZnS<sub>1</sub>gに対して $1 \times 10^{-5}$ g以上とすることが好ましい。Auのより好ましい含有量はZnS<sub>1</sub>gに対して

$1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4} \text{g}$  の範囲であり、さらに好ましくは  $3 \times 10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-4} \text{g}$  の範囲である。

第2の共付活剤としてのAlは、ZnS:Cu蛍光体の発光輝度の向上に寄与するものである。Alの含有量が多すぎても、また少なすぎても発光輝度の低下を招くことになる。このようなことから、Alの含有量は蛍光体母体であるZnS1gに対して  $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3} \text{g}$  の範囲とすることが好ましい。Al含有量が上記した範囲から外れると、緑色発光としての発光色度も劣化する。Alのより好ましい含有量はZnS1gに対して  $2 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-3} \text{g}$  の範囲であり、さらに好ましくは  $5 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-3} \text{g}$  の範囲である。

前述したように、六方晶系の結晶構造を有する硫化亜鉛蛍光体は、その結晶構造に基づいて耐劣化性に優れる。すなわち、第2の表示装置用蛍光体（表示装置用緑色発光蛍光体）においても、加速電圧が3kV～15kVの範囲の電子線を照射した際の経時的な輝度劣化を、六方晶系の結晶構造に基づいて抑制することができる。さらに、硫化亜鉛蛍光体の組成に基づいて、表示装置用の緑色発光蛍光体に求められる発光色度を満足させることができる。

本発明の第2の表示装置用蛍光体（緑色発光蛍光体）によれば、硫化亜鉛蛍光体の母体結晶構造を耐劣化性に優れる六方晶系とした上で、加速電圧が3kV～15kVの範囲の電子線を照射した際に、CIE色度値(x, y)におけるxの値が0.21～0.27の範囲で、かつyの値が0.58～0.62の範囲の発光色度を有する緑色光を安定して得ることができる。従って、本発明の緑色発光蛍光体を用いてFEDなどの表示装置を構成することによって、輝度や色度などの表示特性を維持した上で、FEDの信頼性や寿命特性を向上させることが可能となる。

さらに、上述した六方晶系の結晶構造を有する緑色発光の硫化亜鉛蛍



光体は、それを使用した表示装置における電子線の加速電圧に応じて、蛍光体粉末としての平均粒子径を調整することが好ましい。すなわち、緑色発光の硫化亜鉛蛍光体粉末は、表示装置で使用される電子線の加速電圧  $V_E$  (3kV~15kV) に対して、

5 式 B :  $(0.017 \times V_E^{1.9} + 2.58) \pm 20\% [\mu m]$

の範囲の平均粒子径を有することが望ましい。

図 1 に示したように、緑色発光の六方晶系硫化亜鉛蛍光体 (Hexa-ZnS : Cu, Al (G)) についても、青色発光の六方晶系硫化亜鉛蛍光体と同様に、平均粒子径を大きくしていくと輝度劣化率が大きくなる。

- 10 そこで、緑色発光の六方晶系硫化亜鉛蛍光体については、蛍光体粉末の平均粒子径を  $(0.017 \times V_E^{1.9} + 2.58) + 20\% [\mu m]$  を超えない範囲とすることが好ましい。このような粒子径を有する六方晶系の硫化亜鉛蛍光体は、照射した電子が比較的良好に貫通する。従って、加速電圧  $V_E$  が 3kV~15kV と低い電子線を照射した場合においても、緑色発光の硫化
- 15 亜鉛蛍光体の経時的な輝度劣化をより一層有効に抑制することが可能となる。

- ただし、六方晶系の硫化亜鉛蛍光体粉末の平均粒子径をあまり小さくしすぎると、蛍光体粒子全体としての劣化が逆に促進されてしまう。このため、緑色発光の六方晶系硫化亜鉛蛍光体粉末については、平均粒子
- 20 径の下限値を  $(0.017 \times V_E^{1.9} + 2.58) - 20\% [\mu m]$  とすることが好ましい。

- 上述したように、表示装置で使用される電子線の加速電圧  $V_E$  に応じて、緑色発光の硫化亜鉛蛍光体粉末の平均粒子径を式 B の範囲とすることによって、加速電圧  $V_E$  が 3kV~15kV と低い電子線を照射した際の経
- 25 時的な輝度劣化をより一層有効に抑制することが可能となる。このような緑色発光の硫化亜鉛蛍光体を用いて FED などの表示装置を構成する

ことによって、表示性能を安定して維持することができると共に、信頼性や寿命特性を向上させることが可能となる。

なお、図 1 に点線で示すように、緑色発光の硫化亜鉛蛍光体が立方晶系の結晶構造を有する場合 (Cub-ZnS:Cu, Al(G)) には、六  
5 方晶系硫化亜鉛蛍光体に比べて全体的に輝度劣化が大きいことが分かる。さらに、立方晶系硫化亜鉛蛍光体は、輝度劣化が比較的小さい粒子径範囲が六方晶系硫化亜鉛蛍光体とは異なっている。

ここで、本発明の第 1 および第 2 の表示装置用蛍光体を構成する硫化亜鉛蛍光体の結晶構造は、一般的に使用されている X 線回折により測定  
10 することができる。すなわち、X 線回折ピークにおいて、六方晶系は (100) 面および (002) 面のピークが現れるのに対し、従来の立方晶系は (111) 面にピークが現れるため、このピークが現れる方位によって、本発明で意図する六方晶系の結晶構造を有していることが確認できる。より  
15 具体的には、約 0.5mm 程度の窪みを有するアモルファス製のガラスサン  
プルケース (板状) を使用し、その窪みに蛍光体粉末を詰め、表面が平面になるようにならして X 線を照射する。これにより少量の試料での測定が可能となる。

また、本発明の第 1 および第 2 の表示装置用蛍光体を構成する硫化亜鉛蛍光体は、いずれも六方晶系の結晶構造を有するものであるが、この  
20 際の結晶構造中の六方晶系の比率は少なくとも 50% 以上であれば、本発明の六方晶系の硫化亜鉛蛍光体に由来する効果を実質的に得ることができ  
る。硫化亜鉛蛍光体中の六方晶系の比率は 80% 以上であることが好ま  
しく、さらに好ましくは 95% 以上である。特に、硫化亜鉛蛍光体の実質的に全ての結晶構造を六方晶系とすることが望ましい。

25 本発明の第 1 および第 2 の表示装置用蛍光体を構成する硫化亜鉛蛍光体の結晶構造およびその比率は X 線回折により測定することが可能であ

る。具体的には、六方晶系の比率はX線回折図に基づいて下記の式から算出される。

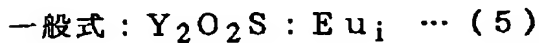
$$\text{六方晶系の比率：H (\%)} = 1.69 B / (A + 0.69 B)$$

(上記式において、Hは六方晶系ZnSの含有率、Aは六方晶系と立方晶系の重なった回折線のピーク高さ、Bは $2\theta = 51.7^\circ$ の六方晶系ZnSの回折線のピーク高さである)

なお参考までに、上記式はW.A.Stewardの式( $R = B / A = H / 1.69 - 0.69 H$ )より誘導した式である。

本発明の第3の表示装置用蛍光体は、加速電圧が3kV~15kVの電子線で励起されて赤色に発光する酸硫化イットリウム蛍光体または酸化イットリウム蛍光体からなる。

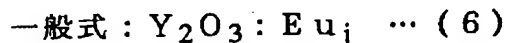
このような赤色発光の酸硫化イットリウム蛍光体としては、



(式中、iは蛍光体母体である酸硫化イットリウム( $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ ) 1gに対する量であって、 $5 \times 10^{-3} \leq i \leq 1 \times 10^{-1} \text{g}$ の範囲である)

で表される組成を実質的に有するものが例示される。

また、赤色発光の酸化イットリウム蛍光体としては、



(式中、jは蛍光体母体である酸化イットリウム( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 1gに対する量であって、 $5 \times 10^{-3} \leq j \leq 1 \times 10^{-1} \text{g}$ の範囲である)

で表される組成を実質的に有するものが例示される。

上記した(5)式および(6)式において、付活剤としてのEuは酸硫化イットリウム蛍光体や酸化イットリウム蛍光体を赤色に発光させる元素であり、その含有量(付活量)が少なすぎても、また多すぎても発光輝度や発光色度が低下してしまう。良好な赤色発光を得ると共に、そのような赤色発光の発光輝度を高める上で、Euの含有量は蛍光体母体であるY

$2\text{O}_2\text{S}$ や $\text{Y}_2\text{O}_3$ の1gに対して $5 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}\text{g}$ の範囲とすることが好ましい。 $\text{Eu}$ のより好ましい含有量は $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ や $\text{Y}_2\text{O}_3$ の1gに対して $1 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-2}\text{g}$ の範囲である。

さらに、赤色発光の酸硫化イットリウム蛍光体または酸化イットリウム  
5 ム蛍光体は、加速電圧が3kV~15kVの範囲の電子線を照射した際に、CIE色度値(x, y)におけるxの値が0.63~0.67の範囲で、かつyの値が0.32~0.35の範囲の発光色度を示すことが好ましい。このような発光色度を示す赤色発光蛍光体によれば、表示装置用蛍光体に求められる特性を満足させることができる。

10 上述した赤色発光の酸硫化イットリウム蛍光体や酸化イットリウム蛍光体は、それを使用した表示装置における電子線の加速電圧に応じて、蛍光体粉末としての平均粒子径が調整されている。すなわち、赤色発光の酸硫化イットリウム蛍光体や酸化イットリウム蛍光体は、表示装置で使用される電子線の加速電圧 $V_E$  (3kV~15kV) に対して、

15 式C :  $(0.023 \times V_E^{1.95} + 2.88) \pm 20\% [\mu\text{m}]$

の範囲の平均粒子径を有している。

図1に示したように、赤色発光の酸硫化イットリウム蛍光体などについても、平均粒子径を大きくしていくと輝度劣化率が大きくなる。そこで、赤色発光の酸硫化イットリウム蛍光体および酸化イットリウム蛍光  
20 体については、蛍光体粉末の平均粒子径を $(0.023 \times V_E^{1.95} + 2.88) + 20\% [\mu\text{m}]$ を超えない範囲としている。このような粒子径を有する赤色発光蛍光体は、照射した電子が比較的良好に貫通する。従って、加速電圧 $V_E$ が3kV~15kVと低い電子線を照射した場合においても、赤色発光蛍光体の経時的な輝度劣化を抑制することができる。

25 ただし、赤色発光の酸硫化イットリウム蛍光体粉末や酸化イットリウム蛍光体粉末の平均粒子径をあまり小さくしすぎると、蛍光体粒子全体

としての劣化が逆に促進されてしまう。よって、赤色発光蛍光体粉末については、平均粒子径の下限値を  $(0.023 \times V_E^{1.95} + 2.88) - 20\% [\mu\text{m}]$  とする。

本発明の第3の表示装置用蛍光体（赤色発光蛍光体）によれば、表示装置で使用される電子線の加速電圧  $V_E$  に応じて、赤色発光の酸硫酸化イットリウム蛍光体粉末や酸化イットリウム蛍光体粉末の平均粒子径を式Cの範囲としているため、加速電圧  $V_E$  が 3kV~15kV と低い電子線を照射した際の経時的な輝度劣化を有効に抑制することができる。従って、本発明の赤色発光蛍光体を用いて F E D などの表示装置を構成することによって、輝度や色度などの表示特性を維持した上で、F E D の信頼性や寿命特性を向上させることが可能となる。

なお、本発明における蛍光体粉末の平均粒子径は、通気法（透過法）に基づいて求めた値を示すものとする。通気法（透過法）は、粉体充填層を通る流体の透過性から試料の比表面積、並びにそれに基づいて平均粒子径を求める方法である。通気法は Kozeny-Carman 式を基礎とする測定方法であり、具体的にはブレーン空気透過装置を用いて粉末の平均粒子径が測定される。

上述したような本発明の表示装置用蛍光体は、例えば以下のようにして製造される。まず、第1および第2の表示装置用蛍光体（硫化亜鉛蛍光体）の製造方法について述べる。

まず、蛍光体母体である Zn S 原料に対して、所定量の付活剤原料を添加し、さらに塩化カリウムや塩化マグネシウムなどのフラックスを必要に応じてそれぞれ添加し、これらを湿式混合する。具体的には、イオン交換水に蛍光体原料を分散させてスラリー状とし、これに任意の量の付活剤およびフラックスを添加し、常法の攪拌機で混合する。混合時間は付活剤が十分に分散するように設定すればよく、例えば 10~30 分程

度混合すればよい。

次いで、蛍光体原料と付活剤などを含むスラリーをバットなどの乾燥容器に移し、常法の乾燥機で例えば 130℃で 20hr 程度乾燥させて蛍光体原料とする。付活剤原料としては、例えば Ag については硝酸銀、Cu  
5 については硫酸銅、Au については塩化金酸、Al については硝酸アルミニウムなどが用いられる。なお、これら以外の化合物を用いることも可能である。

このような蛍光体原料を適当量の硫黄と活性炭素と共に、石英るつぼなどの耐熱容器に充填する。この際、硫黄は乾燥された蛍光体原料とフ  
10 レンダなどを使用して例えば 30～180 分程度混合し、この混合材料を耐熱容器に充填した後、その表面を覆うようにすることが好ましい。これを硫化水素雰囲気、硫黄蒸気雰囲気などの硫化性雰囲気中、あるいは還元性雰囲気（例えば 3～5% 水素－残部窒素の雰囲気）中で焼成する。焼成条件は蛍光体母体（ZnS）の結晶構造を制御する上で重要であり、  
15 目的とする六方晶系の結晶構造を得る上で、焼成温度は 1030～1150℃の範囲とする。

上記した温度範囲で蛍光体原料を焼成することによって、所定量の付活剤を含有する六方晶系の硫化亜鉛蛍光体を得ることができる。焼成温度が 1030℃未満であると、結晶中に占める立方晶の割合が増大してしま  
20 う。一方、焼成温度が 1150℃を超えると過度の結晶粒成長を引き起こし、緻密な蛍光面を形成することが困難になる。焼成時間は設定した焼成温度にもよるが、30～360 分とすることが好ましい。焼成時間が短すぎると、六方晶と立方晶の混晶になるおそれがある。焼成後の冷却は六方晶から立方晶への相変化を防ぐ上で急冷することが好ましい。

25 さらに、上述したような六方晶系硫化亜鉛蛍光体の平均粒子径を、前述した式 A（青色発光蛍光体）または式 B（緑色発光蛍光体）の範囲を

満足させる上で、以下に示すような条件を選択することが好ましい。例えば、蛍光体原料に混合するフラックス量は少なめに設定することが好ましい。また、焼成温度を低めに設定したり、あるいは焼成時間を短めに設定することが好ましい。このような点から、硫化亜鉛蛍光体のより  
5 好ましい焼成温度は 1050～1130℃の範囲であり、より好ましい焼成時間は 45～120 分の範囲である。このような条件を選択することによって、六方晶系の硫化亜鉛蛍光体の平均粒子径を比較的微細化することができる。

そして、得られた焼成物を十分にイオン交換水などで水洗し、これを  
10 乾燥（例えば 120℃で 20hr）し、さらに必要に応じて粗大粒子を除去するための篩別などを実施することによって、目的とする六方晶系の硫化亜鉛蛍光体、すなわち  $ZnS : Ag, M, Al$  蛍光体、もしくは  $ZnS : Cu, Au, Al$  蛍光体を得られる。さらに、これら六方晶系の硫化亜鉛蛍光体の平均粒子径を前述した式 A または式 B の範囲に調整する  
15 ことができる。

本発明の第 3 の表示装置用蛍光体（赤色発光蛍光体）については、まず酸化イットリウムと所定量の酸化ユーロピウムを含む共沈物に、炭酸ナトリウムやリン酸リチウムなどのフラックスを必要に応じて添加する。また、酸硫化物を生成する場合には必要量の硫黄を添加する。これらを  
20 十分に混合した後、石英るつぼなどの耐熱容器に充填して焼成する。

焼成条件は、酸硫化イットリウム蛍光体または酸化イットリウム蛍光体の平均粒子径を、前述した式 C の範囲を満足させる上で、以下に示すような条件を選択することが好ましい。すなわち、焼成温度を低めに設定したり、あるいは焼成時間を短めに設定することが好ましい。このよ  
25 うな点から、焼成温度は 1000～1200℃の範囲とすることが好ましく、また焼成時間は 60～360 分の範囲とすることが好ましい。また、蛍光体原

料に混合するフラックス量は少なめに設定することも有効である。

そして、得られた焼成物を十分にイオン交換水などで水洗し、これを乾燥し、さらに必要に応じて粗大粒子を除去するための篩別などを実施することによって、目的とする平均粒子径が式Cの範囲を満足する酸硫酸イットリウム蛍光体または酸化イットリウム蛍光体が得られる。

5      なお、本発明の第1および第2の表示装置用蛍光体は、六方晶系の結晶構造を得ることが可能な製造方法であれば種々の方法を適用して作製することができる。本発明の第1および第2の表示装置用蛍光体は、上記した製造方法および条件に何等限定されるものではない。第3の表示装置用蛍光体についても同様である。

10      本発明の表示装置用蛍光体は、加速電圧が3kV～15kVの範囲の電子線を蛍光体の励起源とする表示装置に好適に用いられる。このような表示装置としては、電界放出型表示装置(FED)が例示されるが、必ずしもこれに限定されるものではない。本発明の表示装置用蛍光体をFED  
15      などに使用した場合、電子線の加速電圧が低いことに起因する電子の蓄積などが抑制されることから、蛍光体の発光特性(輝度特性など)を長期間にわたって安定に維持することができる。従って、輝度や色度などの表示特性を満足させた上で、信頼性や寿命特性を向上させたFEDを提供することが可能となる。

20      本発明の電界放出型表示装置は、電子放出素子を有する背面基板(リアプレート)と、電子放出素子と対向配置されると共に、電子放出素子から放出された電子ビームによりカラー発光する蛍光体層を有する前面基板(フェイスプレート)と、これら背面基板と前面基板との間隙を気密封止する手段とを具備するものであって、蛍光体層が本発明の表示装  
25      置用蛍光体を含むものである。

図2は本発明の電界放出型表示装置(FED)の一実施形態の概略構



造を示す断面図である。図 2 を参照して、電界放出型表示装置の具体的な構成について説明する。

図 2 において、10 はフェイスプレートであり、ガラス基板 11 などの透明基板上に形成された蛍光体層 12 を有している。この蛍光体層 12 は画素に対応させて形成した青色発光蛍光体、緑色発光蛍光体および赤色発光蛍光体を含む層を有し、これらの間を黒色導電材 13 で分離した構造となっている。蛍光体層 12 を構成する各色の蛍光体のうち、少なくとも 1 種類は本発明の表示装置用蛍光体からなる。特に、青色および緑色発光蛍光体には、本発明の表示装置用蛍光体を適用することが好ましい。

上述した青、緑および赤に発光する蛍光体層 12 およびそれらの間を分離する黒色導電材 13 は、それぞれ水平方向に順次繰り返して形成されている。これら蛍光体層 12 および黒色導電材 13 が存在する部分が画像表示領域となる。この蛍光体層 12 と黒色導電材 13 の配置構造には種々の構造が適用可能である。蛍光体層 12 上にはメタルバック層 14 が形成されている。

メタルバック層 14 は、Al 膜などの導電性薄膜からなる。メタルバック層 14 は蛍光体層 12 で発生した光のうち、電子源となるリアプレート 20 方向に進む光を反射して輝度を向上させるものである。さらに、メタルバック層 14 はフェイスプレート 10 の画像表示領域に導電性を与えて電荷が蓄積されるのを防ぐ機能を有し、リアプレート 20 の電子源に対してアノード電極の役割を果たすものである。

さらに、メタルバック層 14 は、フェイスプレート 10 や真空容器（外囲器）内に残留したガスが電子線で電離して生成するイオンにより蛍光体層 12 が損傷することを防ぐ機能を有する。メタルバック層 14 は、使用時に蛍光体層 12 から発生したガスが真空容器（外囲器）内に

放出されることを防ぎ、真空度の低下を防止するなどの効果も有している。メタルバック層 14 上には、Ba などからなる蒸発形ゲッタ材により形成されたゲッタ膜 15 が形成されている。このゲッタ膜 15 によって、使用時に発生したガスが効率的に吸着される。

- 5      リアプレート 20 は、ガラス基板やセラミックス基板などの絶縁性基板、あるいは Si 基板などからなる基板 21 と、この基板 21 上に形成された多数の電子放出素子 22 とを有している。これら電子放出素子 22 は、例えば電界放出型冷陰極や表面伝導型電子放出素子などを備えるものである。リアプレート 20 の電子放出素子 22 の形成面には、図示
- 10      を省略した配線が施されている。すなわち、多数の電子放出素子 22 は各画素の蛍光体に応じてマトリックス状に形成されており、このマトリックス状の電子放出素子 22 を一行ずつ駆動する、互いに交差する配線 (X-Y 配線) を有している。

- 支持枠 30 はフェイスプレート 10 とリアプレート 20 との間の空間
- 15      を気密封止するものである。支持枠 30 はフェイスプレート 10 およびリアプレート 20 に対して、フリットガラス、あるいは In やその合金などからなる接合材 31 を介して接合されている。これらフェイスプレート 10、リアプレート 20 および支持枠 30 によって、外囲器としての真空容器が構成されている。なお、支持枠 30 には図示を省略した
- 20      信号入力端子および行選択用端子が設けられている。これらの端子はリアプレート 20 の交差配線 (X-Y 配線) に対応するものである。

- なお、平板型の電界放出型表示装置を大型化させる場合、本装置は薄い平板状であるために、たわみなどが生じるおそれがある。このようなたわみを防止したり、また大気圧に対して強度を付与するために、フェイスプレート 10 とリアプレート 20 との間には、補強部材 (大気圧支持部材、スペーサ) 50 を適宜意図する強度に合せて配置してもよい。
- 25

- このようなFEDによれば、明るさ、初期輝度、色度などの表示特性を維持した上で、本発明の表示装置用蛍光体の特性に基づいて、信頼性や寿命特性を大幅に向上させることができる。すなわち、CRTと同等の明るさ、コントラスト、色再現性などの基本的な表示性能に加えて、
- 5 視野角が広い、応答速度が速い、消費電力が小さいなどの特性を有し、さらに信頼性や寿命特性に優れるFEDを提供することが可能となる。

次に、本発明の具体的な実施例とその評価結果について述べる。

#### 比較例 1

- まず、硫化亜鉛 ( $\text{ZnS}$ ) 1000g に、硝酸銀 ( $\text{AgNO}_3$ ) 0.95g と硝酸
- 10 酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 13.5g を適当量の水と共に添加し、十分に混合した後に乾燥した。得られた蛍光体原料に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつぽに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は  $970^\circ\text{C} \times 90$  分とした。

- 上記した焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする青色発光の  $\text{ZnS} : \text{Ag}, \text{Al}$  蛍光体を得た。得られた  $\text{ZnS} : \text{Ag}, \text{Al}$  蛍光体のX線回折を実施したところ、立方晶系の結晶構造を有していることが確認された。各付活剤の含有量は  $\text{ZnS}$  1g に対して  $\text{Ag}$  が  $6 \times 10^{-4}\text{g}$ 、 $\text{Al}$  が  $9 \times 10^{-4}\text{g}$  であった。このような青色発光の  $\text{ZnS} : \text{Ag}, \text{Al}$  蛍光体を後述する特性評価に供した。
- 15

#### 20 実施例 1

- 硫化亜鉛 ( $\text{ZnS}$ ) 1000g に、硝酸銀 ( $\text{AgNO}_3$ ) 0.95g と硝酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 13.5g を適当量の水と共に添加し、十分に混合した後に乾燥した。得られた蛍光体原料に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつぽに充填し、これを還元性雰囲気中で焼
- 25 成した。焼成条件は  $1100^\circ\text{C} \times 60$  分とした。

上記した焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別すること

よって、目的とする青色発光の  $\text{ZnS} : \text{Ag}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体を得た。得られた  $\text{ZnS} : \text{Ag}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体の X 線回折を実施したところ、六方晶系の結晶構造を有していることが確認された。各付活剤の含有量は  $\text{ZnS}$  1g に対して  $\text{Ag}$  が  $6 \times 10^{-4}\text{g}$ 、 $\text{Al}$  が  $9 \times 10^{-4}\text{g}$  であった。このような青色発光の  $\text{ZnS} : \text{Ag}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体を後述する特性評価に供した。

#### 実施例 2

硫化亜鉛 ( $\text{ZnS}$ ) 1000g に、硝酸銀 ( $\text{AgNO}_3$ ) 0.95g、塩化金酸 ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 0.035g、および硝酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 13.5g を適当量の水と共に添加し、十分に混合した後に乾燥した。得られた蛍光体原料に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつぽに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は  $1100^\circ\text{C} \times 60$  分とした。

上記した焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする青色発光の  $\text{ZnS} : \text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体を得た。得られた  $\text{ZnS} : \text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体の X 線回折を実施したところ、六方晶系の結晶構造を有していることが確認された。各付活剤の含有量は  $\text{ZnS}$  1g に対し、 $\text{Ag}$  が  $6 \times 10^{-4}\text{g}$ 、 $\text{Au}$  が  $1.5 \times 10^{-5}\text{g}$ 、 $\text{Al}$  が  $9 \times 10^{-4}\text{g}$  であった。このような青色発光の  $\text{ZnS} : \text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体を後述する特性評価に供した。

#### 20 実施例 3

硫化亜鉛 ( $\text{ZnS}$ ) 1000g に、硝酸銀 ( $\text{AgNO}_3$ ) 0.95g、硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 0.02g、および硝酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 13.5g を適当量の水と共に添加し、十分に混合した後に乾燥した。得られた蛍光体原料に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつぽに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は  $1100^\circ\text{C} \times 60$  分とした。

上記した焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする青色発光の  $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Al}$  蛍光体を得た。得られた  $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Al}$  蛍光体の X 線回折を実施したところ、六方晶系の結晶構造を有していることが確認された。各付活剤の含有量は  $\text{ZnS} 1\text{g}$  に対して、 $\text{Ag}$  が  $6 \times 10^{-4}\text{g}$ 、 $\text{Cu}$  が  $5 \times 10^{-6}\text{g}$ 、 $\text{Al}$  が  $9 \times 10^{-4}\text{g}$  であった。このような青色発光の  $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Al}$  蛍光体を後述する特性評価に供した。

上記した比較例 1 および実施例 1～3 の各青色発光蛍光体を用いて蛍光体膜をそれぞれ形成し、得られた各蛍光体膜の発光輝度と発光色度をそれぞれ調べた。各蛍光体膜は、ポリビニルアルコールを含む水溶液中に各青色発光蛍光体を分散させてスラリーとし、これらのスラリーを回転塗布機でガラス基板上に塗布することにより形成した。回転塗布機の回転数とスラリー粘度を調整することによって、各蛍光体膜の膜厚は  $3 \times 10^{-3}\text{mg/mm}^3$  ( $3\text{mg/cm}^3$ ) とした。

発光輝度は、各蛍光体膜に加速電圧  $10\text{kV}$ 、電流密度  $1\mu\text{A/mm}^2$  の電子線を照射して測定した。各輝度は比較例 1 による蛍光体膜の輝度を 100 としたときの相対値として求めた。発光色度は色度測定機器として大塚電子株式会社製 MCPD-1000 を使用して測定した。発光色度の測定は、発光時の色度が外部から影響を受けない暗室内で行った。

さらに、各蛍光体を用いて形成した蛍光体膜の輝度維持率を以下のようにして求めた。まず、蛍光体膜に加速電圧  $10\text{kV}$ 、電流密度  $100\mu\text{A/mm}^2$  の電子線を 10 時間照射して強制劣化させた。次いで、強制劣化後の蛍光体膜に、加速電圧  $10\text{kV}$ 、電流密度  $1\mu\text{A/mm}^2$  の電子線を照射して輝度を測定した。そして、電子線で強制劣化させていない蛍光体膜の同一条件下での輝度と比較して、強制劣化後の蛍光体膜の輝度維持率 (%) を求めた。輝度維持率は [(強制劣化させた蛍光体膜の輝度/劣

化させていない蛍光体膜の輝度) × 100 (%) ] に基づいて求めた。これらの結果を表 1 に示す。

なお、上記した発光輝度、発光色度および輝度維持率は、各試料から任意に 10 サンプル抽出し、それら 10 サンプルを測定した結果の平均値で表している。

表 1

	蛍光体	初期特性		輝度維持率 (%)
		輝度 (青成分) (相対値)	CIE 色度値 (x, y)	
比較例 1	ZnS : Ag, Al (立方晶)	100	0.151, 0.063	71.2
実施例 1	ZnS : Ag, Al (六方晶)	101.0	0.158, 0.041	76.3
実施例 2	ZnS : Ag, Au, Al (六方晶)	97.3	0.161, 0.066	76.7
実施例 3	ZnS : Ag, Cu, Al (六方晶)	98.2	0.160, 0.065	77.2

表 1 から明らかなように、本発明の六方晶系硫化亜鉛蛍光体からなる青色発光蛍光体（実施例 1 ～ 3）は、いずれも輝度維持率が高く、低電圧の電子線照射に対して耐性を有していることが分かる。さらに、青色発光蛍光体については、Au や Cu を微量添加することによって、青色発光としての色度が向上することが分かる。

#### 比較例 2

硫化亜鉛 (ZnS) 1000g に、硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 0.6g と硝酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 13.5g を適当量の水と共に添加し、十分に混合した後乾燥した。得られた蛍光体原料に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつぽに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は  $970^\circ\text{C} \times 90$  分とした。

上記した焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする緑色発光の  $\text{ZnS}:\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体を得た。得られた  $\text{ZnS}:\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体の X 線回折を実施したところ、立方晶系の結晶構造を有していることが確認された。各付活剤の含有量は  $\text{ZnS}$  1g に対して、 $\text{Cu}$  が  $1.5 \times 10^{-4}\text{g}$ 、 $\text{Al}$  が  $9 \times 10^{-4}\text{g}$  であった。この緑色発光の  $\text{ZnS}:\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体を後述する特性評価に供した。

#### 実施例 4

硫化亜鉛 ( $\text{ZnS}$ ) 1000g に、硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 0.6g と硝酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 13.5g を適当量の水と共に添加し、十分に混合した後に乾燥した。得られた蛍光体原料に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつぽに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は  $1100^\circ\text{C} \times 60$  分とした。

上記した焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする緑色発光の  $\text{ZnS}:\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体を得た。得られた  $\text{ZnS}:\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体の X 線回折を実施したところ、六方晶系の結晶構造を有していることが確認された。各付活剤の含有量は  $\text{ZnS}$  1g に対して、 $\text{Cu}$  が  $1.5 \times 10^{-4}\text{g}$ 、 $\text{Al}$  が  $9 \times 10^{-4}\text{g}$  であった。この緑色発光の  $\text{ZnS}:\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体を後述する特性評価に供した。

#### 実施例 5

硫化亜鉛 ( $\text{ZnS}$ ) 1000g に、硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 0.6g、塩化金酸 ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 0.33g、および硝酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 13.5g を適当量の水と共に添加し、十分に混合した後に乾燥した。得られた蛍光体原料に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつぽに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は  $1100^\circ\text{C} \times 60$  分とした。

上記した焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする緑色発光の  $\text{ZnS}:\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体を得た。得られた  $\text{ZnS}:\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体の X 線回折を実施したところ、六方晶系の結晶構造を有していることが確認された。各付活剤の含有量は  $\text{ZnS}$  1g に対して、 $\text{Cu}$  が  $1.5 \times 10^{-4}\text{g}$ 、 $\text{Al}$  が  $9 \times 10^{-4}\text{g}$  であった。この緑色発光の  $\text{ZnS}:\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体を後述する特性評価に供した。

よって、目的とする緑色発光の  $\text{ZnS} : \text{Cu}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体を得た。得られた  $\text{ZnS} : \text{Cu}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体の X 線回折を実施したところ、六方晶系の結晶構造を有していることが確認された。各付活剤の含有量は  $\text{ZnS} 1\text{g}$  に対して、 $\text{Cu}$  が  $1.5 \times 10^{-4}\text{g}$ 、 $\text{Au}$  が  $1.5 \times 10^{-4}\text{g}$ 、 $\text{Al}$  が  $9 \times 10^{-4}\text{g}$  であった。このような緑色発光の  $\text{ZnS} : \text{Cu}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体を後述する特性評価に供した。

次に、上記した比較例 2 および実施例 4～5 の各緑色発光蛍光体を用いて、青色発光蛍光体の場合と同様に蛍光体膜をそれぞれ形成し、同様の測定条件により発光輝度と発光色度をそれぞれ調べた。なお、発光輝度は比較例 2 による蛍光体膜の輝度を 100 としたときの相対値として求めた。さらに、各蛍光体膜の強制劣化後の輝度維持率を前述した方法に基づいて求めた。これらの結果を表 2 に示す。各値は実施例 1 と同様に 10 サンプルの平均値である。

表 2

	蛍光体	初期特性		輝度維持率 (%)
		輝度 (緑成分) (相対値)	CIE 色度値 (x, y)	
比較例 2	$\text{ZnS} : \text{Cu, Al}$ (立方晶)	100	0.294, 0.620	72.1
実施例 4	$\text{ZnS} : \text{Cu, Al}$ (六方晶)	88.6	0.218, 0.589	78.2
実施例 5	$\text{ZnS} : \text{Cu, Au, Al}$ (六方晶)	92.4	0.247, 0.602	77.2

15

表 2 から明らかなように、本発明の六方晶系硫化亜鉛蛍光体からなる緑色発光蛍光体（実施例 4～5）は、いずれも輝度維持率が高く、低電圧の電子線照射に対して耐性を有していることが分かる。さらに、緑色発光蛍光体については、 $\text{Au}$  を微量添加することによって、緑色発光としての色度が向上することが分かる。

20



## 参考例 1

赤色発光蛍光体として  $Y_2O_2S : Eu$  蛍光体を用意し、これを用いて  
蛍光体膜を形成した。この赤色発光の蛍光体膜についても、上記した方  
法に基づいて強制劣化後の輝度維持率を求めた。その結果、輝度維持率  
5 は 80.1% であった。この赤色発光蛍光体の初期発光時の色度は C I E 色  
度値で  $(x, y) = (0.659, 0.335)$  であった。

## 実施例 6

実施例 3 による青色発光蛍光体、実施例 5 による緑色発光蛍光体、お  
よび参考例 1 による赤色発光蛍光体をそれぞれ用いて、ガラス基板上に  
10 蛍光体層を形成してフェイスプレートとした。このフェイスプレートと  
多数の電子放出素子を有するリアプレートとを支持枠を介して組立て、  
さらにこれらの間隙を真空排気しつつ気密封止した。このようにして得  
た F E D を常温、定格動作で 1000 時間駆動させたところ、1000 時間の  
駆動後においても良好な表示特性を示すことが確認された。

## 15 実施例 7

この実施例 7 の青色発光蛍光体は、加速電圧 10kV の電子線で励起す  
ることを想定して作製したものである。以下に示す実施例 8 ~ 11 およ  
び比較例 3 ~ 4 についても同様である。加速電圧  $V_E$  を 10kV とした場  
合、式 A の値は  $3.1 \sim 4.6 \mu m$  (中央値  $3.83 \mu m$ ) となる。

20 まず、硫化亜鉛 ( $ZnS$ ) 1000g に、硝酸銀 ( $AgNO_3$ ) 0.95g と硝  
酸アルミニウム ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) 13.5g、さらにフラックスと  
して塩化カリウム ( $KCl$ ) 0.1g を適当量の水と共に添加し、これらを  
十分に混合した後に乾燥した。得られた蛍光体原料に、硫黄および活性  
炭素を適当量添加して石英るつぼに充填し、これを還元性雰囲気中で焼  
25 成した。焼成条件は  $1090^\circ C \times 75$  分とした。

この後、焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することに

よって、目的とする青色発光の  $ZnS : Ag, Al$  蛍光体を得た。得られた  $ZnS : Ag, Al$  蛍光体の X 線回折を実施したところ、六方晶系の結晶構造を有していることが確認された。各付活剤の含有量は  $ZnS$  母体 1g に対して、 $Ag$  が  $6 \times 10^{-4}g$ 、 $Al$  が  $9 \times 10^{-4}g$  であった。

- 5 さらに、得られた蛍光体粉末の平均粒子径は  $4.0 \mu m$  であった。なお、この平均粒子径は前述した通気法に基づいて測定した値（以下同じ）である。このような青色発光の  $ZnS : Ag, Al$  蛍光体を後述する特性評価に供した。

#### 実施例 8

- 10 硫化亜鉛 ( $ZnS$ ) 1000g に、硝酸銀 ( $AgNO_3$ ) 0.95g、塩化金酸 ( $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ ) 0.005g、および硝酸アルミニウム ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) 13.5g、さらにフラックスとして塩化カリウム ( $KCl$ ) 0.1g を適当量の水と共に添加し、これらを十分に混合した後に乾燥した。得られた蛍光体原料に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつ
- 15 ぽに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は  $1090^\circ C \times 75$  分とした。

- 上記焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする青色発光の  $ZnS : Ag, Au, Al$  蛍光体を得た。得られた  $ZnS : Ag, Au, Al$  蛍光体の X 線回折を実施したところ、六方
- 20 晶系の結晶構造を有していることが確認された。各付活剤の含有量は  $ZnS$  母体 1g に対して、 $Ag$  が  $6 \times 10^{-4}g$ 、 $Au$  が  $1 \times 10^{-6}g$ 、 $Al$  が  $9 \times 10^{-4}g$  であった。さらに、得られた蛍光体粉末の平均粒子径は  $4.2 \mu m$  であった。このような青色発光の  $ZnS : Ag, Au, Al$  蛍光体を後述する特性評価に供した。

#### 25 実施例 9

硫化亜鉛 ( $ZnS$ ) 1000g に、硝酸銀 ( $AgNO_3$ ) 0.95g、硫酸銅

( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 0.008g、および硝酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 13.5g、さらにフラックスとして塩化カリウム ( $\text{KCl}$ ) 0.05g を適当量の水と共に添加し、これらを十分に混合した後に乾燥した。得られた蛍光体原料に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英  
5 るつばに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は  $1090^\circ\text{C} \times 75$  分とした。

上記焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする青色発光の  $\text{ZnS} : \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Al}$  蛍光体を得た。得られた  $\text{ZnS} : \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Al}$  蛍光体の X 線回折を実施したところ、六方  
10 晶系の結晶構造を有していることが確認された。各付活剤の含有量は  $\text{ZnS}$  母体 1g に対して、 $\text{Ag}$  が  $6 \times 10^{-4}\text{g}$ 、 $\text{Cu}$  が  $2 \times 10^{-6}\text{g}$ 、 $\text{Al}$  が  $9 \times 10^{-4}\text{g}$  であった。さらに、得られた蛍光体粉末の平均粒子径は  $3.5 \mu\text{m}$  であった。このような青色発光の  $\text{ZnS} : \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Al}$  蛍光体を後述する特性評価に供した。

#### 15 実施例 10

硫化亜鉛 ( $\text{ZnS}$ ) 1000g に、硝酸銀 ( $\text{AgNO}_3$ ) 0.95g と硝酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 13.5g、さらにフラックスとして塩化カリウム ( $\text{KCl}$ ) 0.25g を適当量の水と共に添加し、これらを十分に混合した後に乾燥した。得られた蛍光体原料に、硫黄および活性炭素  
20 を適当量添加して石英るつばに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は  $1090^\circ\text{C} \times 75$  分とした。

上記焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする青色発光の  $\text{ZnS} : \text{Ag}, \text{Al}$  蛍光体を得た。得られた  $\text{ZnS} : \text{Ag}, \text{Al}$  蛍光体の X 線回折を実施したところ、六方晶系の結晶構造を有していることが確認された。各付活剤の含有量は  $\text{ZnS}$  母体 1g  
25 に対して、 $\text{Ag}$  は  $6 \times 10^{-4}\text{g}$ 、 $\text{Al}$  は  $9 \times 10^{-4}\text{g}$  であった。ただし、平均粒

子径は  $6.1\mu\text{m}$  であった。この青色発光の  $\text{ZnS}:\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体を後述する特性評価に供した。

#### 実施例 11

- 硫化亜鉛 ( $\text{ZnS}$ ) 1000g に、硝酸銀 ( $\text{AgNO}_3$ ) 0.95g と硝酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 13.5g、さらにフラックスとして塩化カリウム ( $\text{KCl}$ ) 0.05g を適当量の水と共に添加して、これを十分に混合した後に乾燥した。得られた蛍光体原料に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつぽに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は  $1090^\circ\text{C} \times 75$  分とした。
- 10 上記焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする青色発光の  $\text{ZnS}:\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体を得た。得られた  $\text{ZnS}:\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体の X 線回折を実施したところ、六方晶系の結晶構造を有していることが確認された。各付活剤の含有量は比較例 3 と同様であった。ただし、平均粒子径は  $3.0\mu\text{m}$  であった。この青色発光の  $\text{ZnS}:\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体を後述する特性評価に供した。
- 15

#### 比較例 3

- 硫化亜鉛 ( $\text{ZnS}$ ) 1000g に、硝酸銀 ( $\text{AgNO}_3$ ) 0.95g と硝酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 13.5g、さらにフラックスとして塩化カリウム ( $\text{KCl}$ ) 0.3g を適当量の水と共に添加し、これらを十分に混合した後に乾燥した。得られた蛍光体原料に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつぽに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は  $980^\circ\text{C} \times 90$  分とした。
- 20

- 上記した焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする青色発光の  $\text{ZnS}:\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体を得た。得られた  $\text{ZnS}:\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体の X 線回折を実施したところ、立方晶系の結晶構造を有していることが確認された。各付活剤の含有量は  $\text{ZnS}$
- 25

母体 1g に対して、Ag が  $6 \times 10^{-4}$ g、Al が  $9 \times 10^{-4}$ g であった。さらに、平均粒子径は  $6.3 \mu\text{m}$  であった。この青色発光の ZnS : Ag, Al 蛍光体を後述する特性評価に供した。

#### 比較例 4

- 5 硫化亜鉛 (ZnS) 1000g に、硝酸銀 (AgNO<sub>3</sub>) 0.95g と硝酸アルミニウム (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O) 13.5g、さらにフラックスとして塩化カリウム (KCl) 0.3g を適当量の水と共に添加し、これらを十分に混合した後に乾燥した。得られた蛍光体原料に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつぼに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。
- 10 焼成条件は 980°C × 75 分とした。

- 上記した焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする青色発光の ZnS : Ag, Al 蛍光体を得た。得られた ZnS : Ag, Al 蛍光体の X 線回折を実施したところ、立方晶の結晶構造を有していることが確認された。各付活剤の含有量は比較例 1
- 15 と同様であった。さらに、平均粒子径は  $5.8 \mu\text{m}$  であった。この青色発光の ZnS : Ag, Al 蛍光体を後述する特性評価に供した。

- 上記した実施例 7 ~ 11 および比較例 3 ~ 4 の各青色発光蛍光体を用いて、実施例 1 と同様にして蛍光体膜をそれぞれ形成し、同様の測定条件により発光輝度 (初期輝度) を調べた。なお、発光輝度は比較例 3 に
- 20 よる蛍光体膜の輝度を 100 としたときの相対値として求めた。さらに、各蛍光体膜の強制劣化後の輝度維持率を前述した方法に基づいて求めた。なお、蛍光体膜の輝度維持率については、電子線の加速電圧を 20kV とした場合についても同様にして求めた。これらの結果を表 3 に示す。各値は実施例 1 と同様に 10 サンプルの平均値である。

	青色発光蛍光体（10kV 用）			初期 輝度 (10kV)	輝度維持率 (%)	
	組成	結晶 構造	平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )		励起 電圧 10kV	励起 電圧 20kV
実施例 7	ZnS:Ag,Al	六方晶	4.0	100	78	75
実施例 8	ZnS:Ag,Au,Al	六方晶	4.2	99	77	74
実施例 9	ZnS:Ag,Cu,Al	六方晶	3.5	98	75	77
実施例 10	ZnS:Ag,Al	六方晶	6.1	104	67	74
実施例 11	ZnS:Ag,Al	六方晶	3.0	93	68	73
比較例 3	ZnS:Ag,Al	立方晶	6.3	100	70	73
比較例 4	ZnS:Ag,Al	立方晶	5.8	100	64	66

表 3 から明らかなように、本発明の青色発光蛍光体（実施例 7 ～ 11）は、いずれも加速電圧が 10kV の電子線を照射した際の輝度維持率が高いことが分かる。特に、青色発光蛍光体粉末の平均粒子径が式 A の範囲である場合に、優れた輝度維持率が得られることが分かる。従って、加速電圧が比較的低い電子線（3kV～15kV）で励起する表示装置に用いた場合においても、蛍光体膜の経時的な輝度劣化を抑制し得ることが分かる。

次に、実施例 6 と同組成の青色発光蛍光体の焼成条件を種々変化させることによって、平均粒子径が異なる六方晶系の ZnS:Ag,Al 蛍光体を複数作製した。これらについても、蛍光体膜の発光輝度と強制劣化後の輝度維持率を測定した。これらの結果を表 4 に示す。表 4 から青色発光蛍光体粉末の平均粒子径が式 A の範囲である場合に優れた輝度維持率が得られることが分かる。

表 4

	青色発光蛍光体（10kV 用）	初期 輝度 (10kV)	輝度維持率 (%)

	組成	結晶構造	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )		励起電圧 10kV	励起電圧 20kV
試料 1	ZnS:Ag,Al	六方晶	6.4	104	67	74
試料 2	ZnS:Ag,Al	六方晶	4.0	100	78	75
試料 3	ZnS:Ag,Al	六方晶	3.0	93	68	73
試料 4	ZnS:Ag,Al	六方晶	2.1	74	62	70

## 実施例 1 2

この実施例 1 2 の緑色発光蛍光体は、加速電圧が 10kV の電子線で励起することを想定して作製したものである。以下に示す実施例 1 3 ~ 1 5 および比較例 5 も同様である。ちなみに、加速電圧  $V_E$  を 10kV とした場合、式 B の値は  $3.1 \sim 4.7 \mu\text{m}$  (中央値  $3.93 \mu\text{m}$ ) となる。

まず、硫化亜鉛 (ZnS) 1000g に、硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 0.6g と硝酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 13.5g、さらにフラックスとして塩化カリウム (KCl) 0.1g を適当量の水と共に添加し、  
10 これらを十分に混合した後に乾燥した。得られた蛍光体原料に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつぽに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は  $1090^\circ\text{C} \times 75$  分とした。

この後、焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする緑色発光の ZnS : Cu, Al 蛍光体を得た。得られた ZnS : Cu, Al 蛍光体の X 線回折を実施したところ、六方晶系の結晶構造を有していることが確認された。各付活剤の含有量は ZnS 母体 1g に対して、Cu が  $1.5 \times 10^{-4}\text{g}$ 、Al が  $9 \times 10^{-4}\text{g}$  であった。さらに、得られた蛍光体粉末の平均粒子径は  $3.9 \mu\text{m}$  であった。この緑色発光の ZnS : Ag, Al 蛍光体を後述する特性評価に供した。

## 20 実施例 1 3

硫化亜鉛 (ZnS) 1000g に、硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 0.6g、塩

化金酸 ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 0.22g、および硝酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 13.5g、さらにフラックスとして塩化カリウム ( $\text{KCl}$ ) 0.1g を適当量の水と共に添加し、これらを十分に混合した後に乾燥した。得られた蛍光体原料に、硫黄および活性炭素を適当量添加して  
5 石英るつぽに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は  $1090^\circ\text{C} \times 75$  分とした。

上記した焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする緑色発光の  $\text{ZnS} : \text{Cu}, \text{Au}, \text{Al}$  蛍光体を得た。得られた  $\text{ZnS} : \text{Cu}, \text{Au}, \text{Al}$  蛍光体の X 線回折を実施したところ、  
10 六方晶の結晶構造を有していることが確認された。各付活剤の含有量は  $\text{ZnS}$  母体 1g に対して、 $\text{Cu}$  が  $1.5 \times 10^{-4}\text{g}$ 、 $\text{Au}$  が  $1.5 \times 10^{-4}\text{g}$ 、 $\text{Al}$  が  $9 \times 10^{-4}\text{g}$  であった。さらに、得られた蛍光体粉末の平均粒子径は  $4.1 \mu\text{m}$  であった。このような緑色発光の  $\text{ZnS} : \text{Cu}, \text{Au}, \text{Al}$  蛍光体を後述する特性評価に供した。

#### 15 実施例 14

硫化亜鉛 ( $\text{ZnS}$ ) 1000g に、硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 0.6g と硝酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 13.5g、さらにフラックスとして塩化カリウム ( $\text{KCl}$ ) 0.25g を適当量の水と共に添加し、これらを十分に混合した後に乾燥した。得られた蛍光体原料に、硫黄および活  
20 性炭素を適当量添加して石英るつぽに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は  $1090^\circ\text{C} \times 75$  分とした。

上記した焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする緑色発光の  $\text{ZnS} : \text{Cu}, \text{Al}$  蛍光体を得た。得られた  $\text{ZnS} : \text{Cu}, \text{Al}$  蛍光体の X 線回折を実施したところ、六方晶系の結晶構造を有していることが確認された。各付活剤の含有量は実施例  
25 12 と同様であった。ただし、平均粒子径は  $5.8 \mu\text{m}$  であった。この緑



色発光の  $\text{ZnS} : \text{Cu}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体を後述する特性評価に供した。

#### 実施例 15

硫化亜鉛 ( $\text{ZnS}$ ) 1000g に、硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 0.6g と硝酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 13.5g、さらにフラックスとして塩化カリウム ( $\text{KCl}$ ) 0.05g を適当量の水と共に添加し、これらを十分に混合した後に乾燥した。得られた蛍光体原料に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつぼに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は  $1090^\circ\text{C} \times 60$  分とした。

上記した焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする緑色発光の  $\text{ZnS} : \text{Cu}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体を得た。得られた  $\text{ZnS} : \text{Cu}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体の X 線回折を実施したところ、六方晶系の結晶構造を有していることが確認された。各付活剤の含有量は実施例 12 と同様であった。ただし、平均粒子径は  $2.8\mu\text{m}$  であった。この緑色発光の  $\text{ZnS} : \text{Cu}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体を後述する特性評価に供した。

#### 比較例 5

硫化亜鉛 ( $\text{ZnS}$ ) 1000g に、硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 0.6g と硝酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 13.5g、さらにフラックスとして塩化カリウム ( $\text{KCl}$ ) 0.3g を適当量の水と共に添加して、これを十分に混合した後に乾燥した。得られた蛍光体原料に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつぼに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は  $980^\circ\text{C} \times 90$  分とした。

上記した焼成物を十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする緑色発光の  $\text{ZnS} : \text{Cu}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体を得た。得られた  $\text{ZnS} : \text{Cu}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体の X 線回折を実施したところ、立方晶系の結晶構造を有していることが確認された。各付活剤の含有量は  $\text{ZnS}$  母体 1g に対して  $\text{Cu}$  が  $1.5 \times 10^{-4}\text{g}$ 、 $\text{Al}$  が  $9 \times 10^{-4}\text{g}$  であった。さらに、

平均粒子径は  $6.1\mu\text{m}$  であった。この緑色発光の  $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Al}$  蛍光体を後述する特性評価に供した。

上記した実施例 12～15 および比較例 5 の各緑色発光蛍光体を用いて、実施例 7 の青色発光蛍光体の場合と同様に蛍光体膜をそれぞれ形成し、同様の測定条件により発光輝度（初期輝度）と輝度維持率をそれぞれ調べた。なお、発光輝度は比較例 5 の蛍光体の輝度を 100 としたときの相対値として求めた。これらの結果を表 5 に示す。各値は実施例 1 と同様に 10 サンプルの平均値である。

表 5

	緑色発光蛍光体（10kV 用）			初期輝度 (10kV)	輝度維持率 (%)	
	組成	結晶構造	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )		励起電圧 10kV	励起電圧 20kV
実施例 12	$\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Al}$	六方晶	3.9	93	79	76
実施例 13	$\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Au}, \text{Al}$	六方晶	4.1	94	78	76
実施例 14	$\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Al}$	六方晶	5.8	96	68	75
実施例 15	$\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Al}$	六方晶	2.8	90	71	77
比較例 5	$\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Al}$	立方晶	6.1	100	69	71

10

表 5 から明らかなように、本発明の緑色発光蛍光体（実施例 12～15）は、いずれも加速電圧が 10kV の電子線を照射した際の輝度維持率が高いことが分かる。特に、緑色発光蛍光体粉末の平均粒子径が式 B の範囲である場合に、優れた輝度維持率が得られることが分かる。従って、  
15 加速電圧が比較的低い電子線（3kV～15kV）で励起する表示装置に用いた場合においても、蛍光体膜の経時的な輝度劣化を抑制し得ることが分かる。

次に、実施例 12 と同組成の緑色発光蛍光体の焼成条件を種々変化させることによって、平均粒子径が異なる六方晶系の  $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Al}$

蛍光体を複数作製した。これらについても、蛍光体膜の発光輝度と強制劣化後の輝度維持率を測定した。これらの結果を表 6 に示す。表 6 から緑色発光蛍光体粉末の平均粒子径が式 B の範囲である場合に優れた輝度維持率が得られることが分かる。

5

表 6

	緑色発光蛍光体 (10kV 用)			初期 輝度 (10kV)	輝度維持率 (%)	
	組成	結晶 構造	平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )		励起 電圧 10kV	励起 電圧 20kV
試料 1	ZnS:Cu,Al	六方晶	5.8	96	68	75
試料 2	ZnS:Cu,Al	六方晶	3.9	93	79	76
試料 3	ZnS:Cu,Al	六方晶	2.8	90	71	77
試料 4	ZnS:Cu,Al	六方晶	2.2	69	65	73

## 実施例 16

この実施例 16 の赤色発光の  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$  蛍光体は、加速電圧が 10kV の電子線で励起することを想定して作製したものである。以下に示す比較例 6、7 についても同様である。ちなみに、加速電圧  $V_E$  を 10kV とした場合、式 C の値は  $3.9 \sim 5.9 \mu\text{m}$  (中央値  $4.93 \mu\text{m}$ ) となる。

まず、6.6%の酸化ユーロピウム ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) と 0.002%の酸化テルビウム ( $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ) を含む酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 共沈 1000g に、硫黄 (S) 500g、炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 700g および磷酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) 70g を混合し、この混合物を石英るつぽに充填して焼成した。焼成条件は  $1200^\circ\text{C} \times 240$  分とした。

この後、焼成物をフラックス除去の目的で水洗および硝酸により洗浄した後、十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的

とする赤色発光の  $Y_2O_2S : Eu$  蛍光体を得た。得られた  $Y_2O_2S : Eu$  蛍光体は  $Y_2O_2S : Eu$  1g に対して、 $Eu_2O_3$  として  $6.6 \times 10^{-2}g$ 、 $Tb_4O_7$  として  $2 \times 10^{-5}g$  が含まれていた。さらに、平均粒子径は  $5.2 \mu m$  であった。このような赤色発光の  $Y_2O_2S : Eu$  蛍光体を後述する特性

5 評価に供した。

#### 比較例 6

6.6%の酸化ユーロピウム ( $Eu_2O_3$ ) と 0.002%の酸化テルビウム ( $Tb_4O_7$ ) を含む酸化イットリウム ( $Y_2O_3$ ) 共沈 1000g に、硫黄 (S) 500g、炭酸ナトリウム ( $Na_2CO_3$ ) 700g およびリン酸リチウム ( $Li_3PO_4$ ) 125g を混合し、この混合物を石英るつぽに充填して焼成した。焼成条件は  $1200^\circ C \times 240$  分とした。

上記した焼成物をフラックス除去の目的で水洗および硝酸により洗浄した後、十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的とする赤色発光の  $Y_2O_2S : Eu$  蛍光体を得た。得られた  $Y_2O_2S : Eu$  15 蛍光体は  $Y_2O_2S : Eu$  1g に対して、 $Eu_2O_3$  として  $6.6 \times 10^{-2}g$ 、 $Tb_4O_7$  として  $2 \times 10^{-5}g$  が含まれていた。さらに、平均粒子径は  $6.8 \mu m$  であった。この赤色発光の  $Y_2O_2S : Eu$  蛍光体を後述する特性評価に供した。

#### 比較例 7

20 6.6%の酸化ユーロピウム ( $Eu_2O_3$ ) と 0.002%の酸化テルビウム ( $Tb_4O_7$ ) を含む酸化イットリウム ( $Y_2O_3$ ) 共沈 1000g に、硫黄 (S) 500g、炭酸ナトリウム ( $Na_2CO_3$ ) 700g およびリン酸リチウム ( $Li_3PO_4$ ) 35g を混合し、この混合物を石英るつぽに充填して焼成した。焼成条件は  $1200^\circ C \times 240$  分とした。

25 上記した焼成物をフラックス除去の目的で水洗および硝酸により洗浄した後、十分に水洗および乾燥し、さらに篩別することによって、目的

とする赤色発光の  $Y_2O_2S : Eu$  蛍光体を得た。得られた  $Y_2O_2S : Eu$  蛍光体は  $Y_2O_2S : Eu 1g$  に対して、 $Eu_2O_3$  として  $6.6 \times 10^{-2}g$ 、 $Tb_4O_7$  として  $2 \times 10^{-5}g$  が含まれていた。さらに、平均粒子径は  $4.3 \mu m$  であった。この赤色発光の  $Y_2O_2S : Eu$  蛍光体を後述する特性評価に

5 供した。

上記した実施例 16 および比較例 6～7 の各赤色発光蛍光体を用いて、実施例 7 の青色発光蛍光体の場合と同様に蛍光体膜をそれぞれ形成し、同様の測定条件により発光輝度と輝度維持率をそれぞれ調べた。なお、発光輝度は比較例 6 の蛍光体の輝度を 100 としたときの相対値として求めた。これらの結果を表 7 に示す。各値は実施例 1 と同様に 10 サンプルの平均値である。

表 7

	赤色発光蛍光体 (10kV 用)		初期輝度 (10kV)	輝度維持率(%)	
	組成	平均粒子径 ( $\mu m$ )		励起電圧 10kV	励起電圧 20kV
実施例 16	$Y_2O_2S:Eu$	5.2	98.5	80	80
比較例 6	$Y_2O_2S:Eu$	6.8	100	76	83
比較例 7	$Y_2O_2S:Eu$	4.3	96	77	76

表 7 から明らかなように、本発明の赤色発光蛍光体（実施例 16）は、  
15 加速電圧が 10kV の電子線を照射した際の輝度維持率が高いことが分かる。従って、加速電圧が比較的低い電子線（3kV～15kV）で励起する表示装置に用いた場合においても、蛍光体膜の経時的な輝度劣化を抑制することができる。

#### 実施例 17

20 実施例 7 による青色発光蛍光体、実施例 12 による緑色発光蛍光体、

および実施例 16 による赤色発光蛍光体をそれぞれ用いて、ガラス基板上に蛍光体層を形成してフェイスプレートとした。このフェイスプレートと多数の電子放出素子を有するリアプレートとを支持枠を介して組立てると共に、これらの間隙を真空排気しつつ気密封止した。このようにして得た FED の各蛍光体膜の輝度維持率（励起電圧 10kV）を前述した方法に基づいて求めた。これらの値を表 8 に示す。

#### 比較例 8

比較例 3 による青色発光蛍光体、比較例 5 による緑色発光蛍光体、および比較例 6 による赤色発光蛍光体をそれぞれ用いて、実施例 17 と同様に F E D を組立てた。この F E D の各蛍光体膜の輝度維持率（励起電圧 10kV）を前述した方法に基づいて求めた。これらの値を表 8 に示す。

表 8

		実施例 16	比較例 8
青色発光 蛍光体		Hexa-ZnS:Ag,Al (4.0 $\mu$ m)	Cub-ZnS:Ag,Al (6.3 $\mu$ m)
緑色発光 蛍光体		Hexa-ZnS:Cu,Al (3.9 $\mu$ m)	Cub-ZnS:Cu,Al (6.1 $\mu$ m)
赤色発光 蛍光体		Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Eu (5.2 $\mu$ m)	Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Eu (6.8 $\mu$ m)
輝度 維持率 (%)	青	78	70
	緑	79	69
	赤	80	76

表 8 から明らかなように、本発明の蛍光体（青色、緑色および赤色発光の各蛍光体）を用いた F E D は、各蛍光体膜の輝度維持率自体が高いことに加えて、各蛍光体膜の輝度維持率の違いが少ないことから、F E D の色ずれを大幅に抑制することができる。従って、F E D の表示特性、信頼性、寿命特性などの向上を図ることが可能となる。

## 実施例 18～22

実施例 18～22 では、加速電圧が 5kV の電子線で励起することを想定した青色発光の硫化亜鉛蛍光体を作製した。加速電圧  $V_E$  を 5kV とした場合、式 A の値は  $2.3 \sim 3.5 \mu\text{m}$  (中央値  $2.9 \mu\text{m}$ ) となる。各実施例の青色発光蛍光体は、実施例 7～実施例 11 におけるフラックス量や焼成条件などを変化させることにより作製した。得られた青色発光の各硫化亜鉛蛍光体の平均粒子径を表 9 に示す。

上記した実施例 18～22 の各青色発光蛍光体を用いて、実施例 7 の青色発光蛍光体の場合と同様に蛍光体膜をそれぞれ形成し、各蛍光体膜の発光輝度と輝度維持率を求めた。発光輝度は、各蛍光体膜に加速電圧 5kV、電流密度  $1 \mu\text{A}/\text{mm}^2$  の電子線を照射して測定した。各輝度は実施例 18 による蛍光体膜の輝度を 100 としたときの相対値として求めた。蛍光体膜の輝度維持率については、各蛍光体膜に加速電圧 5kV、電流密度  $100 \mu\text{A}/\text{mm}^2$  の電子線を 10 時間照射して強制劣化させることにより求めた。また、加速電圧が 20kV の電子線で強制劣化させた場合についても、同様に輝度維持率を求めた。これらの結果を表 9 に示す。各値は実施例 1 と同様に 10 サンプルの平均値である。

表 9

	青色発光蛍光体 (5kV 用)			初期輝度 (5kV)	輝度維持率 (%)	
	組成	結晶構造	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )		励起電圧 5kV	励起電圧 20kV
実施例 18	ZnS:Ag,Al	六方晶	3.0	100	82	73
実施例 19	ZnS:Ag,Au,Al	六方晶	3.3	98	82	71
実施例 20	ZnS:Ag,Cu,Al	六方晶	3.1	99	83	72
実施例 21	ZnS:Ag,Al	六方晶	4.0	107	78	75

実施例 22	ZnS:Ag,Al	六方晶	2.1	75	73	65
-----------	-----------	-----	-----	----	----	----

### 実施例 23～26

実施例 23～26 では、加速電圧が 5kV の電子線で励起することを想定した緑色発光の硫化亜鉛蛍光体を作製した。加速電圧  $V_E$  を 5kV とした場合、式 B の値は  $2.3 \sim 3.4 \mu\text{m}$  (中央値  $2.9 \mu\text{m}$ ) となる。各実施例の緑色発光蛍光体は、実施例 12～実施例 15 におけるフラックス量や焼成条件などを変化させることにより作製した。得られた緑色発光の各硫化亜鉛蛍光体の平均粒子径を表 10 に示す。

上記した実施例 23～26 の各緑色発光蛍光体を用いて、実施例 18 の青色発光蛍光体の場合と同様に蛍光体膜をそれぞれ形成し、同様にして各蛍光体膜の発光輝度と輝度維持率を求めた。各輝度は実施例 23 による蛍光体膜の輝度を 100 としたときの相対値として求めた。これらの結果を表 10 に示す。各値は実施例 1 と同様に 10 サンプルの平均値である。

表 10

	緑色発光蛍光体 (5kV 用)			初期 輝度 (5kV)	輝度維持率 (%)	
	組成	結晶 構造	平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )		励起 電圧 5kV	励起 電圧 20kV
実施例 23	ZnS:Cu,Al	六方晶	2.8	100	84	77
実施例 24	ZnS:Cu,Au,Al	六方晶	3.1	99	83	78
実施例 25	ZnS:Cu,Al	六方晶	4.1	105	79	76
実施例 26	ZnS:Cu,Al	六方晶	2.2	80	76	71

### 産業上の利用可能性

以上の実施形態からも明らかなように、本発明の表示装置用蛍光体は、電子線の加速電圧が低いことなどに起因するものと考えられる特性



低下（輝度劣化など）を大幅に抑制したものである。従って、本発明の表示装置用蛍光体によれば、長期間にわたって良好な発光輝度を維持することが可能となる。そして、このような本発明の表示装置用蛍光体を用いることによって、表示特性、信頼性、寿命特性などに優れた電界放出型表示装置を提供することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 加速電圧が 3kV～15kV の電子線で励起されて青色に発光する硫化亜鉛蛍光体を具備する表示装置用蛍光体であって、

5 前記硫化亜鉛蛍光体は六方晶系の結晶構造を有することを特徴とする表示装置用蛍光体。

2. 請求項 1 記載の表示装置用蛍光体において、

前記青色発光の硫化亜鉛蛍光体は、前記電子線の加速電圧  $V_E$  (kV) に対して、 $(0.0169 \times V_E^{1.9} + 2.49) \pm 20\%$  [ $\mu\text{m}$ ] の範囲の平均粒子径

10 を有することを特徴とする表示装置用蛍光体。

3. 請求項 1 記載の表示装置用蛍光体において、

前記青色発光の硫化亜鉛蛍光体は、

一般式： $\text{ZnS} : \text{Ag}_a, \text{M}_b, \text{Al}_c$

(式中、MはAuおよびCuから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、

15 a、bおよびcは蛍光体母体である硫化亜鉛 1g に対する量であって、  
Agは  $1 \times 10^{-6} \leq a \leq 2 \times 10^{-3} \text{g}$ 、Mは  $0 \leq b \leq 3 \times 10^{-5} \text{g}$ 、Alは  $1 \times 10^{-5} \leq c \leq 5 \times 10^{-3} \text{g}$  の範囲である)

で表される組成を有することを特徴とする表示装置用蛍光体。

4. 請求項 1 記載の表示装置用蛍光体において、

20 前記青色発光の硫化亜鉛蛍光体は、

一般式： $\text{ZnS} : \text{Ag}_a, \text{Au}_d, \text{Al}_c$

(式中、a、dおよびcは蛍光体母体である硫化亜鉛 1g に対する量であって、Agは  $1 \times 10^{-6} \leq a \leq 2 \times 10^{-3} \text{g}$ 、Auは  $0 \leq d \leq 1.5 \times 10^{-5} \text{g}$ 、Alは  $1 \times 10^{-5} \leq c \leq 5 \times 10^{-3} \text{g}$  の範囲である)

25 で表される組成を有することを特徴とする表示装置用蛍光体。

5. 請求項 1 記載の表示装置用蛍光体において、

前記青色発光の硫化亜鉛蛍光体は、

一般式： $ZnS : Ag_a, Cu_e, Al_c$

(式中、 $a$ 、 $e$ および $c$ は蛍光体母体である硫化亜鉛 1g に対する量であって、 $Ag$ は $1 \times 10^{-6} \leq a \leq 2 \times 10^{-3}g$ 、 $Cu$ は $0 \leq e \leq 0.5 \times 10^{-5}g$ 、 $Al$ は $1 \times 10^{-5} \leq c \leq 5 \times 10^{-3}g$ の範囲である)

で表される組成を有することを特徴とする表示装置用蛍光体。

6. 請求項 1 項記載の表示装置用蛍光体において、

前記硫化亜鉛蛍光体は、前記電子線を照射して励起した際に、 $CIE$ 色度値における $x$ 値が $0.15 \sim 0.17$ の範囲で、かつ $y$ 値が $0.035 \sim 0.075$ の範囲の発光色度を有する青色光を発光することを特徴とする表示装置用蛍光体。

7. 請求項 1 記載の表示装置用蛍光体において、

電界放出型表示装置の青色発光蛍光体として用いられることを特徴とする表示装置用蛍光体。

8. 電子線で励起されて緑色に発光する硫化亜鉛蛍光体を具備する表示装置用蛍光体であって、

前記硫化亜鉛蛍光体は六方晶系の結晶構造を有することを特徴とする表示装置用蛍光体。

9. 請求項 8 記載の表示装置用蛍光体において、

前記緑色発光の硫化亜鉛蛍光体は、加速電圧が $3kV \sim 15kV$ の電子線で励起されることを特徴とする表示装置用蛍光体。

10. 請求項 9 記載の表示装置用蛍光体において、

前記緑色発光の硫化亜鉛蛍光体は、前記電子線の加速電圧 $V_E$  (kV) に対して、 $(0.017 \times V_E^{1.9} + 2.58) \pm 20\% [\mu m]$ の範囲の平均粒子径を有することを特徴とする表示装置用蛍光体。

11. 請求項 8 記載の表示装置用蛍光体において、

前記緑色発光の硫化亜鉛蛍光体は、

一般式： $\text{ZnS} : \text{Cu}_f, \text{Au}_g, \text{Al}_h$

(式中、 $f$ 、 $g$ および $h$ は蛍光体母体である硫化亜鉛 1g に対する量であって、 $\text{Cu}$ は  $1 \times 10^{-5} \leq f \leq 1 \times 10^{-3}g$ 、 $\text{Au}$ は  $0 \leq g \leq 3 \times 10^{-4}g$ 、 $\text{Al}$ は  $1 \times 10^{-5} \leq h \leq 5 \times 10^{-3}g$  の範囲である)

で表される組成を有することを特徴とする表示装置用蛍光体。

12. 請求項9記載の表示装置用蛍光体において、

前記硫化亜鉛蛍光体は、前記電子線を照射して励起した際に、CIE色度値における $x$ 値が0.21~0.27の範囲で、かつ $y$ 値が0.58~0.62の範囲の発光色度を有する緑色光を発光することを特徴とする表示装置用蛍光体。

13. 請求項8記載の表示装置用蛍光体において、

電界放出型表示装置の緑色発光蛍光体として用いられることを特徴とする表示装置用蛍光体。

14. 加速電圧が3kV~15kVの電子線で励起されて赤色に発光する酸硫化イットリウム蛍光体または酸化イットリウム蛍光体を具備する表示装置用蛍光体であって、

前記酸硫化イットリウム蛍光体または酸化イットリウム蛍光体は、前記電子線の加速電圧 $V_E$  (kV) に対して、 $(0.023 \times V_E^{1.95} + 2.88) \pm 20\% [\mu\text{m}]$  の範囲の平均粒子径を有することを特徴とする表示装置用蛍光体。

15. 請求項14記載の表示装置用蛍光体において、

前記赤色発光の酸硫化イットリウム蛍光体は、

一般式： $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}_i$

(式中、 $i$ は蛍光体母体である酸硫化イットリウム 1g に対する量であって、 $5 \times 10^{-3} \leq i \leq 1 \times 10^{-1}g$  の範囲である)

で表される組成を有することを特徴とする表示装置用蛍光体。

16. 請求項14記載の表示装置用蛍光体において、

前記赤色発光の酸化イットリウム蛍光体は、

一般式： $Y_2O_3 : Eu_j$

5 (式中、jは蛍光体母体である酸化イットリウム 1g に対する量であって、 $5 \times 10^{-3} \leq j \leq 1 \times 10^{-1} g$  の範囲である)

で表される組成を有することを特徴とする表示装置用蛍光体。

17. 請求項14項記載の表示装置用蛍光体において、

10 前記酸硫化イットリウム蛍光体または酸化イットリウム蛍光体は、前記電子線を照射して励起した際に、CIE色度値におけるx値が0.63～0.67の範囲で、かつyの値が0.32～0.35の範囲の発光色度を有する赤色光を発光することを特徴とする表示装置用蛍光体。

18. 請求項14記載の表示装置用蛍光体において、

15 電界放出型表示装置の赤色発光蛍光体として用いられることを特徴とする表示装置用蛍光体。

19. 電子放出素子を有する背面基板と、

前記電子放出素子と対向配置され、前記電子放出素子から放出された電子ビームにより発光する蛍光体層を有する前面基板と、

前記背面基板と前面基板との間隙を気密封止する手段とを具備し、

20 前記蛍光体層は、請求項1記載の表示装置用蛍光体を有する青色発光成分、請求項8記載の表示装置用蛍光体を有する緑色発光成分、および請求項14記載の表示装置用蛍光体を有する赤色発光成分から選ばれるの少なくとも1種を含むことを特徴とする電界放出型表示装置。

20. 請求項19記載の電界放出型表示装置において、

25 前記蛍光体層は、前記青色発光成分、前記緑色発光成分および前記赤色発光成分を具備することを特徴とする電界放出型表示装置。

FIG. 1

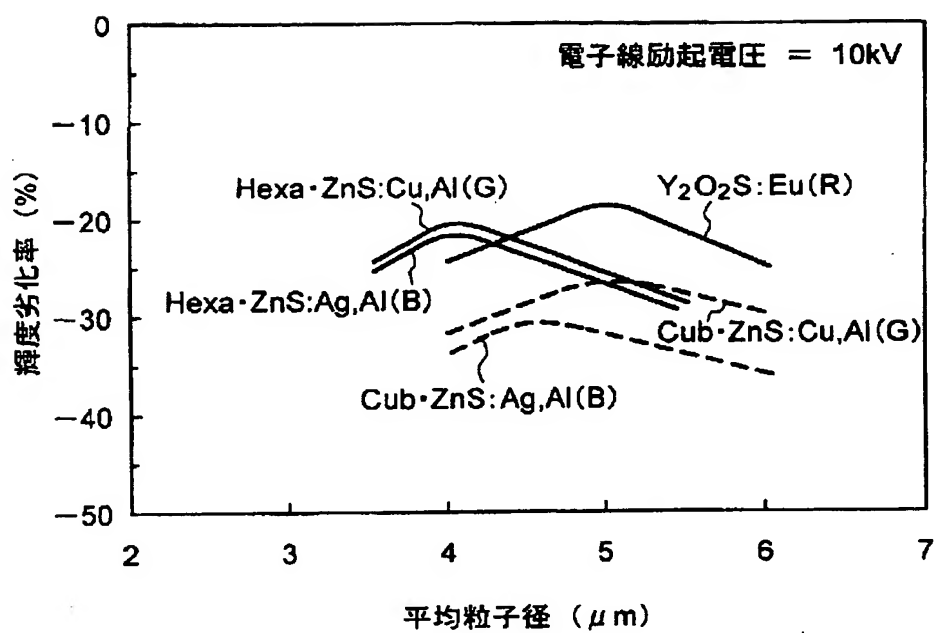
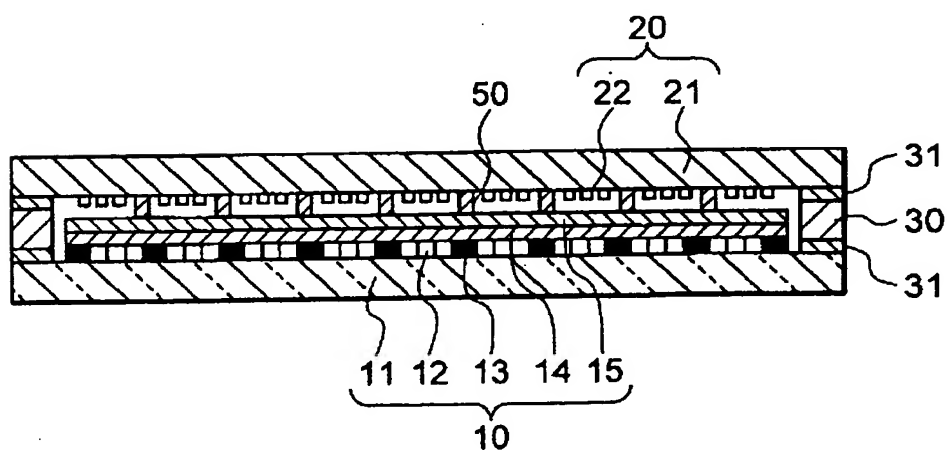


FIG. 2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/J/03108

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C09K11/56, 11/78, H01J29/20, 29/32, 31/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C09K11/56, 11/78, H01J29/20, 29/32, 31/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI (DIALOG)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96/09353 A1 (Hitachi Ltd.) 28 March 1996 (28.03.96) Claims; working example; page 25, lines 3 to 4 & US 6077458 A	1-20
A	EP 816469 A1 (NEC Corporation) 07 January 1998 (07.01.98) Claims; working example & JP 10-12165 A & US 5861713 A	1-20
A	JP 57-133180 A (NEC Corporation) 17 August 1982 (17.08.82) Claims; page 3, upper right column (Family: none)	1-20
A	JP 56-135589 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.) 23 October 1981 (23.10.81) Claims; page 3, lower left column (Family: none)	1-20
A	JP 2-255791 A (Nichia Chem. Ind. Ltd.) 16 October 1990 (16.10.90) Claims; Field of Industrial Application (Family: none)	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 July, 2001 (06.07.01)Date of mailing of the international search report  
17 July, 2001 (17.07.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP01/03108

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-349937 A (Nichia Chem. Ind. Ltd.) 21 December 1999 (21.12.99) Claims; Par. No. [0001] (Family: none)	1-20



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C09K11/56, 11/78, H01J29/20, 29/32, 31/12

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C09K11/56, 11/78, H01J29/20, 29/32, 31/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI(DIALOG)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 96/09353 A1 (株式会社日立製作所) 28. 3月. 1996 (28. 03. 96) 特許請求の範囲、実施例、第25頁第3~4行 & US 6077458 A	1-20
A	EP 816469 A1 (日本電気株式会社) 7. 1月. 1998 (07. 01. 98) 特許請求の範囲、実施例 & JP 10-12165 A & US 5861713 A	1-20
A	JP 57-133180 A (日本電気株式会社) 17. 8月. 1982 (17. 08. 82) 特許請求の範囲、第3頁右上欄 (ファミリーなし)	1-20

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 07. 01

国際調査報告の発送日

17.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

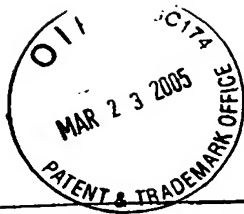
藤原 浩子



4V

9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3483



国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/03108

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 56-135589 A(松下電器産業株式会社)23.10月.1981(23.10.81) 特許請求の範囲、第3頁左下欄参照 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2-255791 A(日亜化学工業株式会社)16.10月.1990(16.10.90) 特許請求の範囲、産業上の利用分野 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 11-349937 A(日亜化学工業株式会社)21.12月.1999(21.12.99) 特許請求の範囲、段落0001 (ファミリーなし)	1-20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**